

---

**Photoschaltbare Katalysatoren**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I  
der Humboldt Universität zu Berlin

von

Dipl.-Chem. Maïke Vivian Peters  
geboren am 09.01.1978 in Hamburg

Präsident der Humboldt Universität zu Berlin  
Prof. Dr. Dr. h.c. Christoph Markschies

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I  
Prof. Dr. Lutz-Helmut Schön

Gutachter: 1. Prof. S. Hecht  
2. Prof. W. Abraham

Tag der mündlichen Prüfung: 29.08.2008

---

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2004 bis November 2004 am Institut für Chemie/Organische Chemie der Freien Universität Berlin, von Dezember 2004 bis September 2006 am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr und von Oktober 2006 bis Juni 2008 am Institut für Chemie der Humboldt Universität zu Berlin unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Stefan Hecht durchgeführt.

---

## **Danksagung**

Prof. Dr. Stefan Hecht danke ich für die interessante Themenstellung, für die hervorragenden Arbeitsbedingungen und für die allseits engagierte Betreuung, sowie die durchgehend interessanten und lehrreichen Gespräche.

Der ganzen Arbeitsgruppe danke ich für die immer schöne Arbeitsatmosphäre und Zusammenarbeit. Ein besonderer Dank gilt dabei meinen langjährigen Laborkollegen Marco Balbo Block, Ragnar Stoll, Robert Meudtner und Sebastian Hartwig. Jutta Schwarz möchte ich zusätzlich noch für die große Hilfe bei der Synthese einiger Photoschalter danken.

Den Mitarbeitern der Service-Abteilungen der FU-Berlin, des MPI für Kohlenforschung und der HU-Berlin möchte ich für die immer zuverlässigen und freundlich erbrachten Leistungen danken. Michael Bühl vom MPI für Kohlenforschung danke ich für die theoretischen Berechnungen der photoschaltbaren Organokatalysatoren. Dr. Goddard (MPI) und Dr. Ziemer (HU-Berlin) danke ich für die Aufklärung der Kristallstrukturen.

Ein weiterer Dank gilt den Arbeitsgruppen von Dr. Leonhard Grill und Dr. Petra Tegeder von der FU-Berlin für die langjährige produktive und schöne Zusammenarbeit. Zusätzlich möchte ich mich bei Dr. Christina Thiele von der TU-Darmstadt sowie den Mitgliedern des Arbeitskreises von Peter Saalfrank an der Universität Potsdam für die gute Zusammenarbeit und interessanten Gesprächen bedanken.

Besonderer Dank gilt natürlich meiner Familie, meinen Eltern und Tante Thea, die mir dieses Studium und dessen Abschluss ermöglicht und mir immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben.

Abschließend möchte ich meinen Freunden inner- und außerhalb der Uni für die schöne und erfahrungsreiche Zeit danken, die wir während meines Studiums hatten. Noch einmal besonderen Dank gilt dabei Marco, der mir stets zur Seite gestanden und damit zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen hat.

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	<i>Literaturverzeichnis</i>	5
<b>2</b>	<b>Allgemeiner Teil</b>	<b>6</b>
2.1	<i>Photochrome Moleküle</i>	6
2.1.1	Doppelbindungsisomerie	7
2.1.1.1	Stilben	7
2.1.1.1.1	Synthese von Stilbenen	8
2.1.1.2	Azobenzole	10
2.1.1.2.1	Isomerisierung von Azobenzolen	11
2.1.1.2.2	Synthese von Azobenzolen	13
2.1.1	Zykloisomerisierungen	15
2.2	<i>Porphyrine</i>	17
2.2.1	Einführung	17
2.2.2	Porphyrine als Katalysatoren	19
2.2.3	Synthese von <i>meso</i> -Porphyrinen	22
2.3	<i>Photokontrolle der katalytischen Aktivität</i>	25
2.4	<i>Literaturverzeichnis</i>	31
<b>3</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>33</b>
<b>4</b>	<b>Azoporphyrin</b>	<b>35</b>
4.1	<i>Design und Retrosynthese des Azobenzolporphyrins</i>	35
4.2	<i>Synthese des Azoporphyrins</i>	36
4.2.1	Synthese des Bisazobenzaldehyds	36
4.2.2	Postfunktionalisierung des Porphyrins	40
4.2.3	Spektroskopische Eigenschaften	44
4.3	<i>Zusammenfassung</i>	48
4.4	<i>Experimenteller Teil</i>	49
4.5	<i>Literaturverzeichnis</i>	56
<b>5</b>	<b>Photoschaltbare Organokatalysatoren</b>	<b>57</b>
5.1	<i>Synthese der photoschaltbaren Katalysatoren</i>	58
5.2	<i>Struktur und Eigenschaften der Spiroschalter</i>	63
5.2.1	<i>N</i> -Methyl-Spiroazobenzol	63
5.2.2	<i>N</i> - <i>tert</i> -Butyl-Spiroazobenzol	71
5.2.3	<i>N</i> -Methyl-Spirostilben	78
5.3	<i>Katalyse</i>	81
5.3.1	Basizität	81



5.3.2	Henry-Reaktion	85
5.3.3	Reaktivität der Spiroverbindungen	87
5.3.3.1	N-Methyl-Spiroazobenzol	89
5.3.3.1	N-Methyl-Spirostilben	91
5.3.3.2	N-tert-Butyl-Spiroazobenzol	92
5.4	Zusammenfassung	94
5.5	Experimenteller Teil	96
5.6	Literaturverzeichnis	108
<b>6</b>	<b>Molekulare Schalter auf Metalloberflächen</b>	<b>109</b>
6.1	<i>Tetra-tert-butylazobenzole (TBA)</i>	109
6.1.1	3,3',5,5'-Tetra-tert-Butylazobenzol ( <i>m</i> -TBA)	109
6.1.2	2,2',5,5'-Tetra-tert-butylazobenzol ( <i>p</i> -TBA)	113
6.2	3,5-Di-tert-butyl-3',5'-dicarboxylazobenzol ( <i>DBDCA</i> )	117
6.3	<i>Methoxy-tetra-tert-butylazobenzole M-TBA</i>	120
6.3.1	Mono-methoxy-tetra-tert-butylazobenzol	121
6.3.2	Di-methoxy-tetra-tert-butylazobenzol	125
6.4	<i>Bis-azobenzole</i>	127
6.4.1	<i>meta</i> -Tetra-tert-butyl-bis-azobenzol	127
6.4.2	<i>para</i> -Tetra-tert-butyl-bis-azobenzol	132
6.5	<i>Tetra-tert-butyl-stilben</i>	134
6.6	Zusammenfassung	136
6.7	Experimenteller Teil	138
6.8	Literaturverzeichnis	147
<b>7</b>	<b>Kovalente Netzwerke auf Oberflächen</b>	<b>149</b>
7.1	<i>meso-(para-Bromphenyl)porphyrine</i>	151
7.1.1	Synthese	151
7.1.2	<i>meso-(para-Bromphenyl)porphyrine</i> auf Au(111)-Oberflächen	153
7.2	<i>meso-Di-(para-Brom-/Iodphenyl)Mesitylporphyrine</i>	155
7.2.1	Synthese	156
7.2.2	Mesitylporphyrine auf Au(111)-Oberflächen	156
7.3	Zusammenfassung	157
7.4	Experimenteller Teil	159
7.5	Literaturverzeichnis	163
<b>8</b>	<b>Anhang</b>	<b>164</b>
	<i>Abkürzungsverzeichnis</i>	164

## 1 Einleitung

Die große Anzahl an verfügbaren chemischen Reaktionen ermöglicht es heutzutage, zumindest theoretisch, jedes beliebige Molekül zu synthetisieren. Dabei rückt der Blickpunkt der synthetischen Forschergemeinde immer mehr auf die Synthese funktionaler Moleküle.<sup>[1]</sup> Ein besonderes Interesse lag in den letzten Jahren auf Molekülen und Systemen, die durch äußere Einflüsse, wie z.B. Wärme, Elektrizität oder Licht, verändert werden können. Insbesondere durch Licht angeregte Vorgänge sind auch in der Natur häufig vertreten. Zu den bekanntesten Prozessen gehören dabei die photoinduzierte Oxidation des Chlorophylls in der Photosynthese<sup>[2]</sup> und die *Z-E*-Isomerie des 11-*cis*-Retinals zum *all-trans*-Retinal innerhalb des Proteins Rhodopsin (Abbildung 1) während des Sehprozesses im Auge.<sup>[3]</sup> Beide Reaktionen nehmen Schlüsselpositionen am Anfang sehr komplexer Sequenzen bis zum Erreichen des eigentlichen Ereignisses ein.

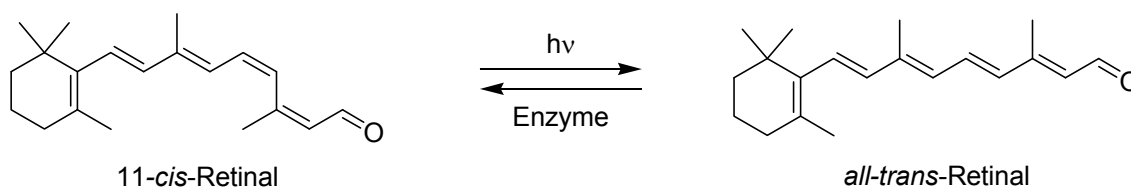


Abbildung 1: Durch Licht induzierte *cis/trans* Isomerie des Retinals als Beginn des Sehprozesses im Auge.

Photochemische Reaktionen haben klare Vorteile gegenüber anderen chemischen Transformationen. Die gute Dosierbarkeit des Lichtes in Bezug auf Orts- und Zeitauflösung führt prinzipiell zu einer genaueren Steuerung der Reaktion. Im Vergleich mit durch Reagenzien gesteuerten Reaktionen können aus diesem Grund Nebenreaktionen unterbunden werden. Zusätzlich zeichnet sich Licht als externer Stimulus durch seine gute Verträglichkeit gegenüber anderen im System vorhandenen Substanzen, wie z.B. dem Lösungsmittel, sowie durch schnellere Reaktionszeiten aus. In diesem Zusammenhang sind photochrome Moleküle als molekulare Schalter von großer Wichtigkeit (s. Kapitel 2). Durch die erzielbaren geometrischen und elektronischen Änderungen innerhalb der Schaltvorgänge wurden bereits sowohl dreidimensionale Strukturen, als auch Funktionen von Einzelmolekülen, synthetischen Polymeren und Biomolekülen,<sup>[4-6]</sup> wie z.B. Aktivitäten von Enzymen<sup>[7]</sup> oder Phasenübergänge in Flüssigkristallen<sup>[8]</sup>, kontrolliert. Aus der Sicht eines Chemikers stellt die Kontrolle über eine chemische Reaktion eine der reizvollsten Ziele mit interessanten Anwendungen für solche molekularen Schalter dar. So könnte prinzipiell durch Bestrahlen eine Reaktion gestartet und durch erneutes Bestrahlen zu einem gewünschten Zeitpunkt, wenn z.B. eine bestimmte Eigenschaft erreicht ist, wieder angehalten werden. Diese Sequenz könnte sich

## 1 Einleitung

dann bequem in Gegenwart der selben oder anderer Substanzen bzw. Monomeren örtlich und zeitlich aufgelöst wiederholen lassen. Weiterhin könnten durch diese Art von intelligenten Katalysatoren, wenn sie auf einer Oberfläche fixiert werden, diese Oberfläche durch Verwendung von Bestrahlungsmasken strukturiert werden. Ein photoschaltbarer Katalysator besteht zum einen aus dem katalytisch aktiven Zentrum und zum anderen aus der photoschaltbaren Einheit, die es ermöglicht, das reaktive Zentrum “Ein” und “Aus” zu schalten. Diese schaltbare Einheit sollte dabei entweder durch sterische Einflüsse oder durch elektronische Veränderung die Reaktivität des katalytischen Zentrums beeinflussen. Ziel dieser Arbeit ist es, einen photoschaltbaren Katalysator zu entwickeln und diesen erfolgreich in einer chemischen Reaktion einzusetzen.

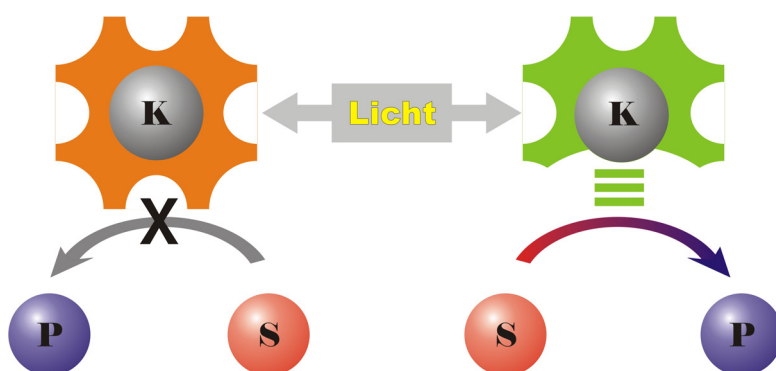


Abbildung 2: Konzept eines photoschaltbaren Katalysators (K): Im ausgeschalteten Zustand (links) erfolgt keine Katalyse der Reaktion von dem Substrat (S) zu dem Produkt (P); durch Bestrahlen mit Licht wird der Katalysator aktiviert (rechts).

Da viele Reaktionen durch Metallkomplexe katalysiert werden, z.B. Olefinmetathesen oder Kreuzkupplungen, wurde im ersten Design für einen photoschaltbaren Katalysator im Rahmen dieser Arbeit ein Metalloporphyrin, dessen axiale Positionen sterisch durch die Substituenten an der photoschaltbaren Einheit blockiert werden, angestrebt. Durch Lichteinwirkung sollten die katalytisch relevanten axialen Positionen freigegeben und somit für das Substrat zugänglich werden (Abbildung 2). Bei anderen Herstellungsverfahren sind Metalle nicht erwünscht bzw. wirken im weiteren Verlauf der Synthese störend, so dass in den letzten Jahren verstärkt an der Entwicklung von rein organischen, metallfreien Katalysatoren gearbeitet wird. Im zweiten Design wurden solche metallfreien Katalysator entwickelt. Die wenigen bekannten Beispiele von photoschaltbaren Katalysatoren beruhen auf elektronischen Änderungen des Katalysators oder auf einer Organisation der Reaktanden. Der Reaktivitätsunterschied der hier vorgestellten Katalysatoren begründet sich in der sterischen Blockierung (“aus”) und reversiblen Freisetzung (“an”) des aktiven Zentrums des Katalysators.

## 1 Einleitung

Zusätzlich zur Synthese von immer komplexeren funktionalen Molekülen, stellt deren Integration in die makroskopische Welt eine wesentliche – wenn nicht sogar die wichtigste – Herausforderung der Nanotechnologie dar. Hierbei besteht ein großes Ziel in dem Aufbau molekularer Netzwerke für z.B. elektronische Schaltkreise. Die schnell fortschreitende Miniaturisierung in der Halbleiterindustrie, in der sich die Dichte der Transistoren nach Moore's Gesetz<sup>[9]</sup> alle drei Jahre verdoppelt, stößt in naher Zukunft auf ihre physikalischen Grenzen, so dass es nötig wird, auf elektronische Bauteile in der Größe von Molekülen zurückzugreifen. Eine der größten Herausforderungen beim Aufbau solcher Bauteile besteht in dem Verständnis und der Kontrolle von chemischen Reaktivitäten, wie z.B. beim Schalten oder der Bindungsknüpfung der einzelnen Komponenten untereinander, um einen effektiven Elektronenfluss innerhalb dieses Schaltkreises zu gewährleisten. Einen großen Fortschritt bei der Untersuchung dieser Probleme auf leitenden (Metall)oberflächen stellt die Entwicklung des STM (engl. Scanning Tunneling Microscopy) dar. Mit dessen Hilfe ist es möglich, einzelne Moleküle und Atome auf einer Oberfläche sichtbar zu machen und diese gegebenenfalls auch physisch und chemisch zu manipulieren.<sup>[10]</sup>

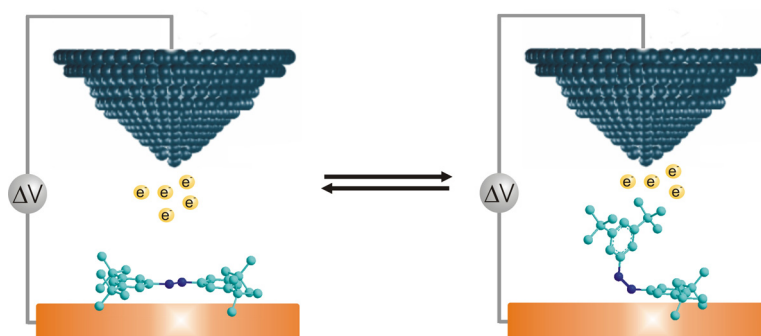


Abbildung 3: Schematisches Prinzip eines STM induzierten Schaltvorgangs.

Auf der Suche nach geeigneten Molekülen für die molekulare Elektronik, sind aktuell molekulare Schalter von großem Interesse.<sup>[4]</sup> Azobenzole sind mit ihrem auf *E/Z*-Isomerie der N=N-Doppelbindung beruhenden Schaltmechanismus interessante Kandidaten für solche Schalter. Berechnungen haben gezeigt, dass die *E/Z*-Isomerie von zwischen zwei Goldelektroden eingespannten Azobenzolen aufgrund der Längenänderung innerhalb des Moleküls, zu verschiedenen Leitfähigkeiten führt, was kürzlich an Monolagen experimentell bestätigt werden konnte.<sup>[11, 12]</sup> In diesem Zusammenhang stellt das Verhalten der molekularen Schalter auf Metalloberflächen einen wichtigen zu untersuchenden Aspekt dar. Durch die Wechselwirkungen mit dem Metall ändern sich die elektronischen Eigenschaften und damit auch das Schaltverhalten. Sind die Moleküle in Lösung oder in der Gasphase leicht zu isomerisieren, bedeutet dies nicht zwangsläufig eine leichte Schaltbarkeit auf der Oberfläche.

Arbeiten zur Photoisomerisierbarkeit von Azobenzolen adsorbiert auf Metalloberflächen (Au,Cu) zeigen, dass dieses nicht durch Licht zu isomerisieren ist. Dies ändert sich jedoch, wenn durch *tert*-Butylgruppen das Azobenzol etwas von der Oberfläche entkoppelt wird.<sup>[13]</sup>

Untersuchungen von Azobenzol bzw. eines Derivats, Disperse Orange, auf Goldoberflächen ergaben desweiteren erste Hinweise auf eine mögliche *E/Z*-Isomerisierung eingeleitet durch Anregung der N=N-Doppelbindung mittels Tunnelelektronen.<sup>[14, 15]</sup>

Neben der Problematik der Reaktivität von molekularen Schaltern, stellt die Bindungsknüpfung zwischen den einzelnen Komponenten, um solche molekularen Netzwerke zu realisieren, ein weiteres interessantes Aufgabengebiet dar. Große kovalent gebundene Molekülsysteme sind bis dato nicht bekannt, da sie trotz der vielen Möglichkeiten der repetitiven Chemie schwer herzustellen sind. Zusätzlich sind solche Netzwerke, bedingt durch ihre Größe, nicht leicht auf eine Oberfläche aufzutragen, ohne diese dabei zumindest teilweise zu zerstören. Es besteht jedoch die Möglichkeit, mit Hilfe von Tunnelelektronen eine chemische Bindung zu knüpfen.<sup>[16]</sup> Dies konnte experimentell zum ersten Mal von Rieder und Mitarbeitern gezeigt werden, indem eine Kupplung zweier Iodbenzole zu einem Biphenyl mit Hilfe des STM durchgeführt wurde.<sup>[17, 18]</sup> Diese Art der singulären Bindungsknüpfung ist jedoch sehr aufwendig und nicht geeignet, um eine Vielzahl von Verknüpfungen gleichzeitig aufzubauen. Die Entwicklung einer neuen Methode zum Aufbau definierter Nanoarchitekturen durch Knüpfung mehrerer stabiler kovalenter Bindungen ist deshalb ein wichtiges Forschungsgebiet zum Aufbau molekularer Netzwerke.

## 1.1 Literaturverzeichnis

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 89-112.
- [2] H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 849-866.
- [3] R. R. Rando, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29, 461-480.
- [4] B. L. Feringa, Editor, *Molecular Switches*, **2001**.
- [5] M. Irie, in *Molecular Switches*, **2001**, pp. 37-62.
- [6] A. V. El'tsov, *Organic Photochromes*, Kluwer Academic, New York, **1990**.
- [7] I. Willner, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 347-356.
- [8] K. Ichimura, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1847-1873.
- [9] G. E. Moore, *Tech. Dig. IEDM* **1975**, 21, 11.
- [10] J. K. Gimzewski, C. Joachim, *Science* **1999**, 283, 1683-1688.
- [11] V. Ferri, M. Elbing, G. Pace, M. D. Dickey, M. Zharnikov, P. Samorì, M. Mayor, M. A. Rampi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3407-3409.
- [12] C. Zhang, M. H. Du, H. P. Cheng, X. G. Zhang, A. E. Roitberg, J. L. Krause, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 158301.
- [13] M. J. Comstock, N. Levy, A. Kirakosian, J. Cho, F. Lauterwasser, J. H. Harvey, D. A. Strubbe, J. M. J. Frechet, D. Trauner, S. Louie, G. , M. F. Crommie, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 99, 038301.
- [14] J. Henzl, M. Mehlhorn, H. Gawronski, K.-H. Rieder, K. Morgenstern, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 603-606.
- [15] B.-Y. Choi, S.-J. Kahng, S. Kim, H. Kim, H. W. Kim, Y. J. Song, J. Ihm, Y. Kuk, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96, 156106.
- [16] W. Ho, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 567-573.
- [17] S.-W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 2777.
- [18] S.-W. Hla, G. Meyer, K.-H. Rieder, *ChemPhysChem* **2001**, 2, 361-366.

## 2 Allgemeiner Teil

### 2.1 Photochrome Moleküle

Photochromismus ist eine reversible Transformation zwischen zwei Zuständen einer chemischen Substanz mit verschiedenen Absorptionsspektren, welche in eine oder in beide Richtungen durch elektromagnetische Strahlung induziert wird (Abbildung 4). In vielen Fällen tritt neben Photochromismus auch Thermochemismus, zumindest in eine Richtung, auf.

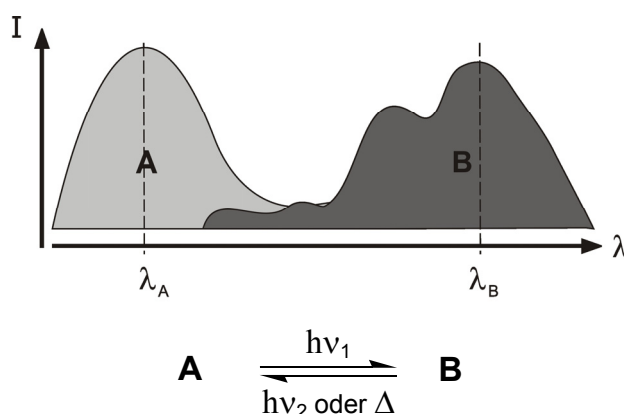


Abbildung 4: Konzept des Photochromismus;  $\lambda_A$  und  $\lambda_B$  sind die Absorptionsmaxima der ineinander umwandelbaren Zustände einer chemischen Substanz.

Die Umwandlung kann dabei durch UV, sichtbarer oder auch IR-Strahlung eingeleitet werden, wichtig dabei ist die Reversibilität. Die meisten photochromen Reaktionen sind unimolekular, d.h. das Ausgangsmaterial A bildet unter Bestrahlung einzig und allein das Produkt B. Die Rückreaktion kann entweder auch photochemisch (P-Typ) oder thermisch ablaufen (T-Typ). Die bedeutendsten Änderungen des Systems treten in der Quantenausbeute  $\Phi_{A \rightarrow B}$ , in den Absorption- und Emissionsspektren, des Brechungsindex und der Dielektrizitätskonstante auf. Der Enthalpieunterschied bei der Umwandlung von A → B ist verantwortlich für die thermische (oder photochemische) Rückreaktion.<sup>[1]</sup> Die oft dramatischen Änderungen der physikalischen oder chemischen Eigenschaften wirken sich nicht nur auf die einzelnen photochromen Moleküle, sondern auch auf makroskopische Ebene aus. So können sich die elektrische Leitfähigkeit, die Löslichkeit, der Brechungsindex oder die Elastizität des gesamten Systems ändern. Man unterscheidet zwischen verschiedenen Typen photochromer Umwandlungen. Zum einen basieren solche Systeme auf E/Z-Isomerie von C=C- bzw. N=N-Doppelbindungen, wie z.B. Stilbene (s. Kapitel 2.1.1.1) oder Azobenzole (s. Kapitel 2.1.1.2). Andere photochrome Moleküle dagegen gehen perizyklische Reaktionen oder inter- bzw. intramolekulare Zykloadditionen ein.

## 2.1.1 Doppelbindungsisomerie

## 2.1.1.1 Stilben

In der thermodynamisch stabileren *E*-Form ist die Struktur des Stilbens nahezu planar. Im *Z*-Isomer sind die Phenylringe durch sterische Wechselwirkungen um  $43^\circ$  aus der Molekülebene herausgedreht. Beide Isomere zeigen intensive Absorptionsbanden im UV/Vis-Spektrum. Die langwellige Bande des *Z*-Isomers ist im Vergleich zu der des *E*-Isomers intensitätsschwächer und zu kürzeren Wellenlängen verschoben (Abbildung 5, links).<sup>[2]</sup>

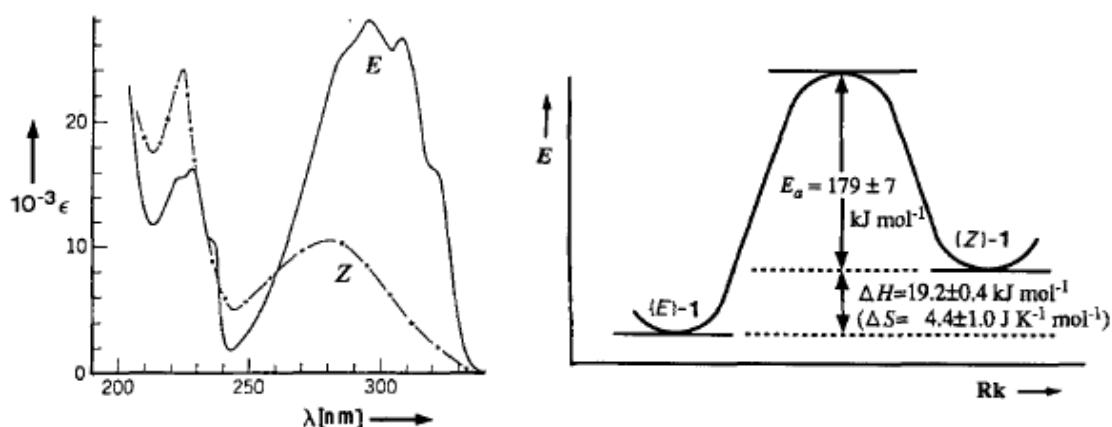


Abbildung 5: UV/Vis-Spektren von *E*- und *Z*-Stilben in Hexan (links) Energieprofil der thermischen Rückreaktion *Z* → *E* (rechts).<sup>[2]</sup>

Die direkte Photoisomerisierung von Stilben gehört zu den am besten untersuchten Photoreaktionen, da sie als Prototyp für C=C Doppelbindungsisomerisierungen gilt.

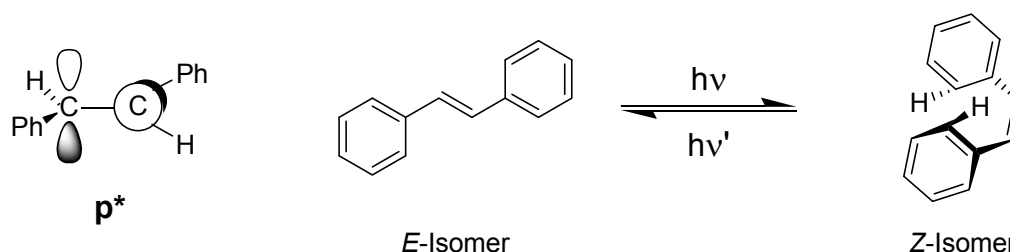


Abbildung 6: Phantomangeregter Zustand  $p^*$  und *E*/*Z*-Isomerisierung von Stilben.

Durch Anregung des *E*-Isomers bei 313 nm wird die Bindungsordnung der olefinischen C=C-Bindung reduziert und das Molekül relaxiert durch Drehung um diese Bindung in einen sogenannten phantomangeregten Zustand  $p^*$ , in dem die Substituenten und p-Orbitale senkrecht zueinander stehen (Abbildung 6, links). Anschließend erfolgt ein Übergang zu dem *E*- oder *Z*-Isomer in den Grundzustand. Dabei sind nur Singulett-Zustände involviert und es gibt keine Anzeichen eines Inter-System-Crossing (ISC) zu einem Triplett-Zustand. Die *E* → *Z* Isomerisierung erfolgt somit durch eine Rotation um die C=C-Doppelbindung unter zeitweiligem Bruch der  $\pi$ -Bindung.<sup>[3]</sup> Als photochemische Nebenreaktion tritt durch Bestrahlen des *Z*-Isomers bei 313 nm die Bildung des *trans*-Dihydrophenantrens (DHP) auf.



Dabei handelt es sich um einen photochemisch erlaubten, konrotatorischen, elektrozyklischen Ringschluss mit sechs beteiligten  $\pi$ -Elektronen. DHP hat nur eine sehr kurze Lebensdauer ( $\sim 9$  s) und reagiert thermisch und photochemisch zurück zu Z-Stilben. Die thermische Umwandlung ist als konrotatorischer Prozess verboten, jedoch liegt das Dihydrophenanthren ( $\lambda_{\text{max}} = 450$  nm) energetisch wesentlich höher als das Z-Isomer, so dass nur eine geringe Aktivierungsenergie aufgebracht werden muss ( $\sim 73$  kJ mol $^{-1}$ ). Ist Sauerstoff oder ein anderes Oxidationsmittel (z.B. Iod) anwesend, kann es zur Oxidation von DHP zum vollaromatischen Phenanthren kommen, und somit zu einem Verblässen der Banden des Stilbens, da das DHP aus dem Gleichgewicht entfernt wird.<sup>[2]</sup>

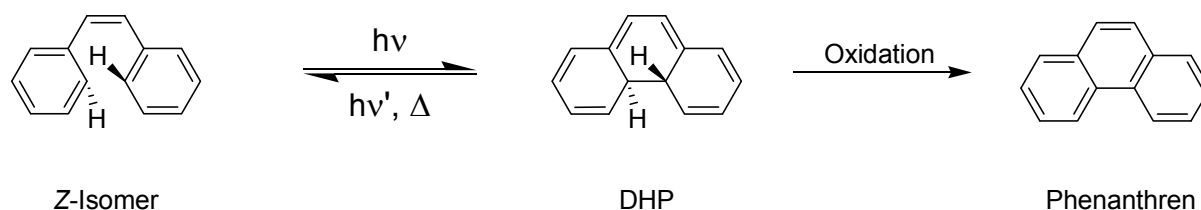


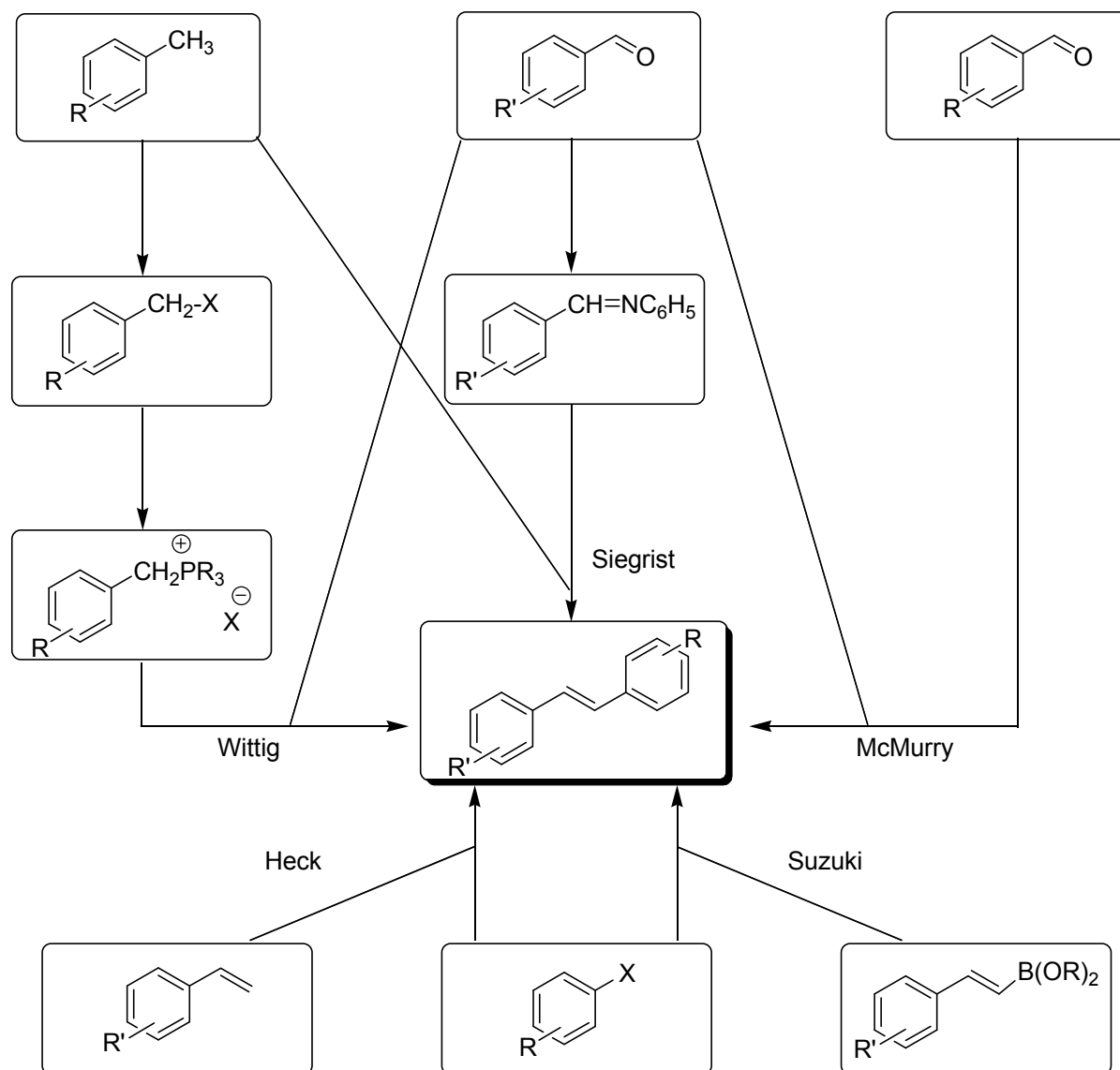
Abbildung 7: Zyklisierung des Z-Stilbens zum Dihydrophenanthren und anschließende Oxidierung zum Phenanthren.

Die thermische  $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung ist bei Raumtemperatur durch eine hohe Aktivierungsbarriere verhindert und wird erst bei 300 °C effektiv (Abbildung 5). Diese Barriere kann jedoch durch Katalysatoren wie z.B. Iod oder Palladium herabgesetzt werden. Ohne Zusätze besteht bei Raumtemperatur nur die Möglichkeit der photochemischen Isomerisierung, welche aber durch die Überlappung der Absorptionsspektren nur zu einem geringen Teil möglich ist. Alternativ kann diese  $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung über einen Elektronentransfermechanismus ablaufen in dem das Stilben als Elektronendonator fungiert.

#### 2.1.1.1.1 Synthese von Stilbenen

Stilbene sind durch eine Vielzahl von Reaktionen zugänglich. In einer McMurry-Reaktion<sup>[4]</sup> können Stilbene aus Ketonen und Aldehyden durch reduktive Dimerisierung mit niedervalentem Titan gewonnen werden. Dabei bindet das Titan (wahrscheinlich Titan(0)) an die Carbonylverbindung und überträgt ein Elektron, so dass ein Radikal entsteht. Zwei dieser an Titan gebundenen Radikale dimerisieren zu einem Pinakolat-Intermediat und man erhält nach Spaltung der C-O Bindung die Stilben-Doppelbindung. Die Stereoselektivität ist dabei nur durch den sterischen Einfluss der Arylsubstituenten gegeben. Diese Reaktion ist in erster Linie zur Synthese von symmetrischen Stilbenen geeignet. Der Einsatz von verschiedenen Carbonylverbindungen führt meistens zu unbefriedigenden Ergebnissen, da das gewünschte Produkt nur als Eines von Vielen entsteht und von den anderen abgetrennt werden muss.<sup>[4]</sup> Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Stilbenen ist die Wittig-Reaktion eines

Phosphonium-Ylides mit einem Arylaldehyd.<sup>[5]</sup> Meistens verwendet man jedoch wegen ihrer erhöhten Nukleophilie Carbanionen anstatt der Ylide. Durch Reaktion eines Phosphonsäureesters mit einer Base wird dieses Anion erzeugt, welches dann nukleophil am Carbonylkohlenstoff angreift. Diese Variante wird als *Horner-Emmons-Reaktion* bezeichnet.



Schema 1: Übersicht über die wichtigsten Syntheserouten von Stilbenen.

Bei allen bis jetzt genannten Reaktionen wird in guten Ausbeuten überwiegend das *E*-Isomer gebildet, während der Anteil des *Z*-Isomers immer unter 5% liegt. Setzt man ein Arylimin unter Basenkatalyse mit einem Methylaren um, bekommt man hochreines *E*-Stilben in moderaten Ausbeuten. Dabei ist die *anti*-Eliminierung aus der energieärmsten Konformation ausschlaggebend für die erhöhte Stereoselektivität (Siegrist-Methode, s. Mitte Schema 1).<sup>[2]</sup> Ein weiterer wichtiger Syntheseweg führt über Palladium(0)-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen. Dabei wird entweder ein Arylalken (Heck-Reaktion)<sup>[6]</sup> oder ein Alkenylboronsäureester (Suzuki-Kupplung)<sup>[7]</sup> mit einem Arylhalogenid ( $\text{X} = \text{-Br, -I, -OTf}$ ) zu

dem gewünschten Stilben umgesetzt. Der Vorteil dieser Reaktionen liegt in den sehr guten Ausbeuten, sowie Toleranz gegenüber einer Vielzahl von funktionellen Gruppen am Arylrest (unterer Teil Schema 1).

### 2.1.1.2 Azobenzole

Aromatische Azobenzole absorbieren sichtbares Licht und sind aus diesem Grund farbige Substanzen. Die Azoeinheit ist isosterisch mit der Ethyleneinheit und so existieren zwei stabile Konfigurationen, *trans* bzw. *E*- und *cis* bzw. *Z*-Azobenzol. Das *cis*-Isomer wurde 1937 von Hartley<sup>[8]</sup> isoliert und charakterisiert. Azobenzole erfüllen alle Voraussetzungen des Photochromismus, d.h. die *E*- und *Z*-Form von Azobenzol und den meisten substituierten Azobenzolen können reversibel durch Licht ineinander umgewandelt werden. Es wird generell zwischen drei Azobenzoltypen unterschieden: Zum einen dem klassischen Azobenzol-Typ, zum anderen dem Aminoazobenzoltyp und dem Pseudostilben. Sie unterscheiden sich in der relativen Anordnung der  $(n,\pi^*)$ - und  $(\pi,\pi^*)$ -Zustände.

Azoverbindungen des Azobenzol-Typs sind normalerweise gelb bis orange und besitzen eine intensive Bande bei 330 nm, die dem  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zugeschrieben wird. Zusätzlich ist eine schwächere  $n \rightarrow \pi^*$  Bande bei 440 nm zu sehen. Dieser Übergang ist nach den Auswahlregeln verboten und dürfte normalerweise nicht im Spektrum zu sehen sein. Dass dieser dennoch so intensiv hervortritt ( $\epsilon_{449\text{nm}} = 405 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) wird auf Abweichungen von der Planarität des Moleküls und Schwingungskopplungen zurückgeführt. Im *Z*-Isomer ist dieser Übergang jedoch erlaubt und nimmt an Intensität ( $\epsilon_{440\text{nm}} = 1250 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) zu (Abbildung 8). Beide Banden sind gut voneinander separiert, so dass sich diese Azobenzole durch einen tiefliegenden  $(n,\pi^*)$ -Zustand und eine große Energielücke zu dem nächsthöheren  $(\pi,\pi^*)$  Zustand auszeichnet (Abbildung 8). Der Bereich bei kürzeren Wellenlängen gleicht dem Spektrum des Stilbens, ist nur um 50 nm zu längeren Wellenlängen verschoben. Die Polarität des Lösungsmittels hat kaum Einfluss auf die Bandenlage.

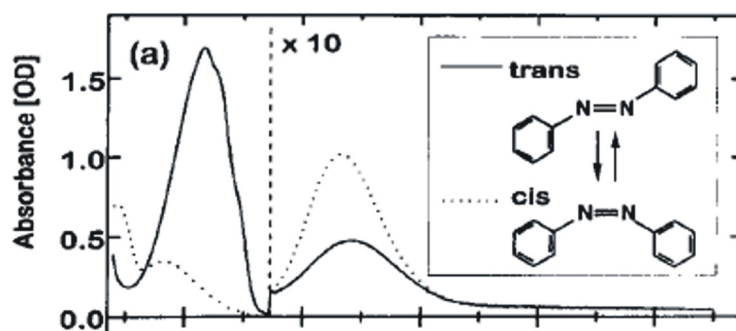


Abbildung 8: typische Absorptionsspektren von E- und Z-Azobenzol.

Durch Aminosubstituenten in *ortho*- oder *para*-Position der Azobenzole kommt es zu drastischen Änderungen im Absorptionsspektrum. Die  $\pi \rightarrow \pi^*$  Bande ist um mehrere tausend  $\text{cm}^{-1}$  zu längeren Wellenlängen verschoben, während die  $n \rightarrow \pi^*$  Bande unverändert bleibt, was zu einer teilweisen Überlappung der beiden Banden führt. Diese Verbindungen vom Aminoazobenzoltyp sind charakterisiert durch eine geringe Energielücke zwischen dem  $\pi \rightarrow \pi^*$  und dem  $n \rightarrow \pi^*$ -Zustand. Dies hat einen starken Einfluss des verwendeten Lösungsmittels auf das Absorptionsspektrum zur Folge (Abbildung 9). Es wird vermutet, dass sich dieser Typ in unpolaren, aprotischen Lösungsmitteln wie ein reguläres Azobenzol und in polaren, protischen Medien (Alkoholen oder Säuren), durch Neuordnung der Energieniveaus wie Pseudostilben verhält.

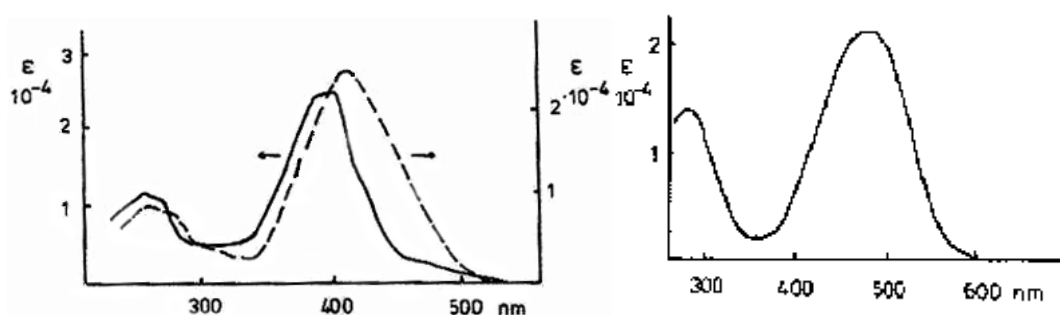


Abbildung 9: UV/vis-Spektren eines Aminoazobenzoltyps in verschiedenen Lösungsmitteln (links) und eines Pseudostilbens (rechts).

Pseudostilbene haben einen charakteristisch tiefliegenden  $(\pi, \pi^*)$ -Zustand. Dieses wird erreicht durch a) Energieerhöhung des  $(n, \pi^*)$  Zustandes durch Protonierung oder Komplexierung der Azoeinheit oder b) durch Absenken des  $(\pi, \pi^*)$ -Zustand durch elektronenspendende und elektronenziehende Substituenten, z.B.  $-\text{NO}_2$  und  $-\text{NH}_2$ . Diese Art von Substitution verschiebt die  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande auf Grund des zunehmenden lösungsmittelsensitiven Charge-Transfer-Charakters stark zu längeren Wellenlängen. Die schwache  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande verschwindet vollständig unter der stark bathochrom verschobenen  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande. Die meisten industriell verwendeten Azofarbstoffe gehören zu diesem Typ.<sup>[1]</sup>

### 2.1.1.2.1 Isomerisierung von Azobenzolen

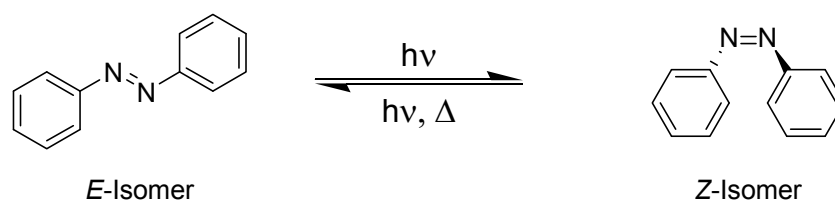


Abbildung 10: Isomerisierung von Azobenzol.

Die Photoisomerisierung von Azobenzolen ist einer der am besten verlaufenden, bekannten Photoreaktionen. Die Isomerisierung kann durch Licht ( $E \rightarrow Z$ ,  $Z \rightarrow E$ ) oder durch Wärme

( $Z \rightarrow E$ ) erfolgen. Die  $E$ -Form ist thermodynamisch stabiler ( $\Delta H = 56$  kJ/mol, für reines Azobenzol) als die  $Z$ -Form. Letztere ist durch eine hohe Aktivierungsbarriere der Isomerisierung kinetisch stabilisiert (85 – 100 kJ/mol), welche jedoch durch Donor- oder Akzeptorsubstituenten herabgesetzt werden kann. Einzige Nebenreaktion ist ein langsames Verbleichen der Absorptionsbande, hervorgerufen durch eine sehr langsame Photooxidation des Azobenzols zum Azoxybenol. Der Isomerisierung stehen mechanistisch zwei Reaktionswege zur Verfügung. Im Inversionsmechanismus durchläuft das Molekül einen semilinearen Übergangszustand mit einer  $sp$ -hybridisierten Geometrie an einem der Stickstoffatome (Abbildung 11). Der alternative Weg führt über die Rotation um den C-N=N-C-Torsionswinkel durch einen verdrehten Übergangszustand zu dem jeweils anderen Isomer. Der Inversionsmechanismus scheint dabei für ( $n \rightarrow \pi^*$ ) angeregte Moleküle zu dominieren und somit von größerer Bedeutung zu sein, denn auch Moleküle im höher angeregten ( $\pi, \pi^*$ ) Zustand gehen in den ( $n, \pi^*$ ) Zustand über und reagieren ebenfalls unter Inversion. Der thermischen Rückreaktion von  $Z$  zu  $E$  wird ebenfalls ein Inversionsmechanismus zugeordnet. Die Halbwertszeiten von  $Z$ -Azobenzolen liegen bei mehreren Stunden. Für Dimethylaminoazobenzol wurde eine Halbwertszeit von 220 min bei 298 K in Toluol gemessen. Die  $Z$ -Form von Pseudostilbenen isomerisiert sehr schnell bei Raumtemperatur (Halbwertszeit liegt bei einigen Millisekunden). Aminoazobenzole und Pseudostilbene gehen zusätzlich auch irreversible Photoreaktionen wie z.B. Photozyklodehydroxylierungen ein.<sup>[1]</sup>

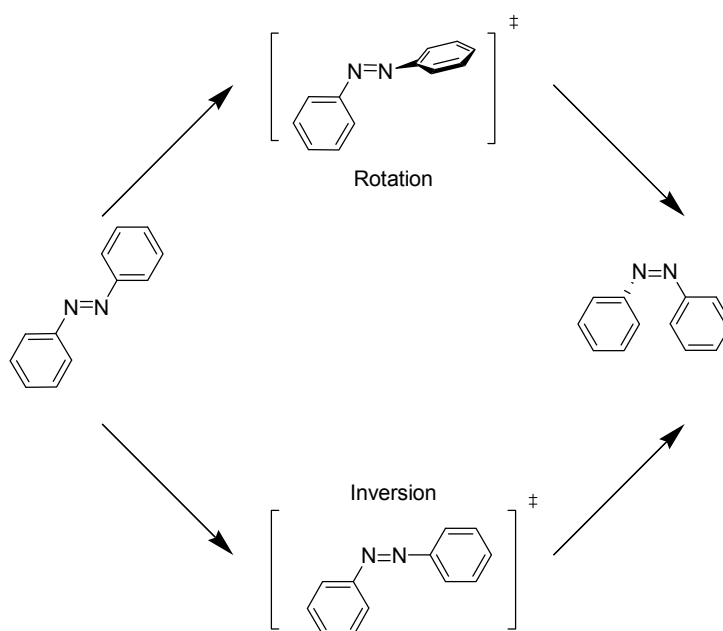


Abbildung 11: Isomerisierungsmechanismus des Azobenzols.

### 2.1.1.2.2 Synthese von Azobenzolen

Azobenzole lassen sich auf vielfältige Weise herstellen (Abbildung 12). In der klassischen Azokupplung wird ein Amin diazotiert und mit einem stark aktivierten Aromaten (z.B. Phenolen oder Anilinen) umgesetzt. Dabei greift das Diazoniumsalz elektrophil an der durch die Donoren aktivierten und sterisch weniger abgeschirmten *para*-Positionen an. Ist diese Position blockiert erfolgt der Angriff an den *ortho*-Positionen. Durch geeignete elektronenziehende *para*-Substituenten, kann die Elektrophilie des Diazoniumsalzes zusätzlich erhöht werden. Mit dieser Reaktion können z.B. unsymmetrische Donor oder Donor-Akzeptor-substituierte Azobenzole hergestellt werden. Die Art der Substituenten ist jedoch durch die Synthesebedingungen und die Reaktivität der Reaktionspartner stark eingeschränkt. In der sogenannten Mills-Reaktion wird ein Nitrosoaromat nukleophil von einem Amin angegriffen und es kommt unter saurer Katalyse zur Eliminierung von Wasser und Bildung der N=N-Doppelbindung. Durch die Wahl geeigneter Substituenten an beiden Reaktionspartnern lassen sich Moleküle mit mehreren Azogruppen oder auch Oligomere aufbauen.<sup>[9, 10]</sup>

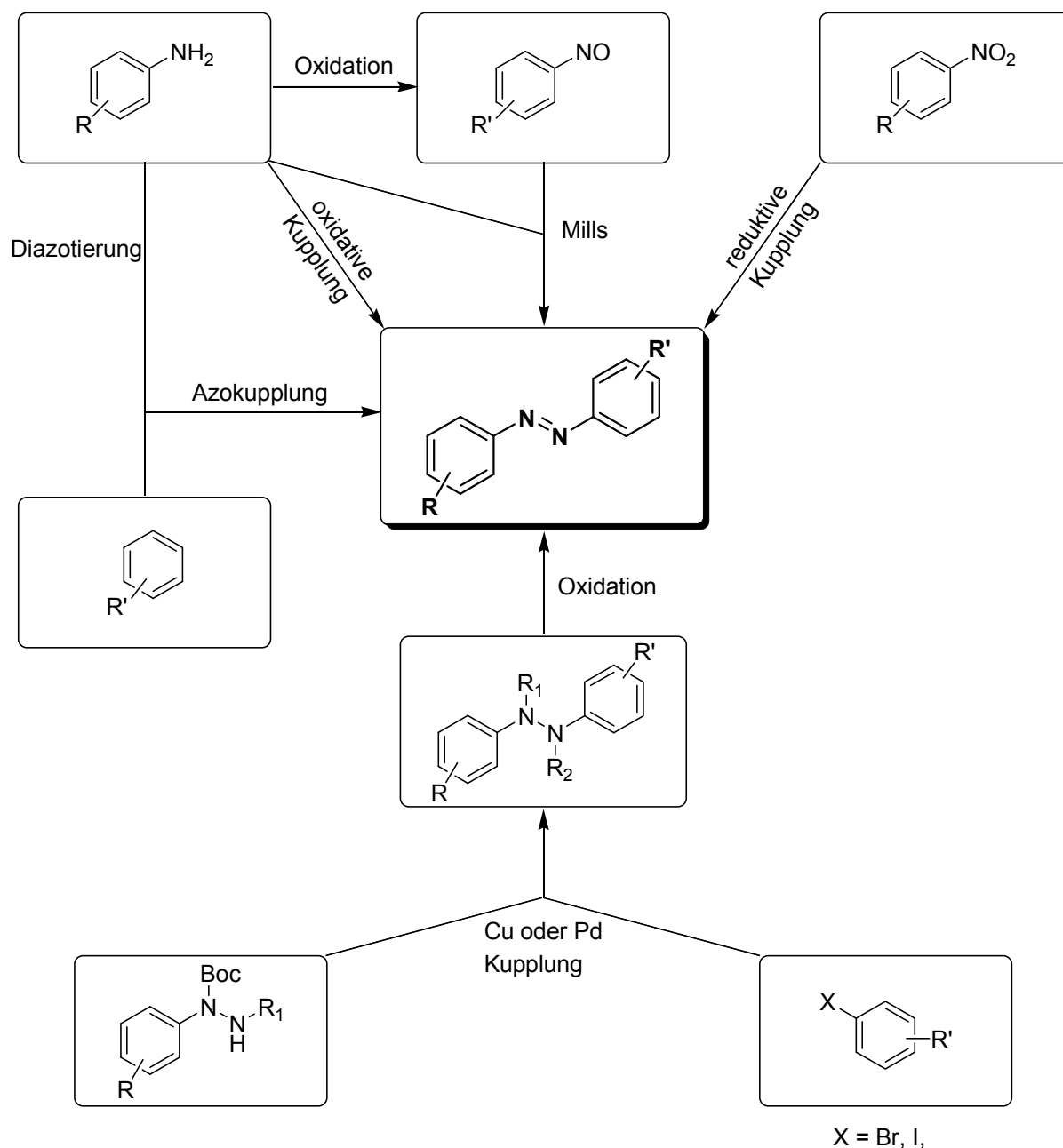


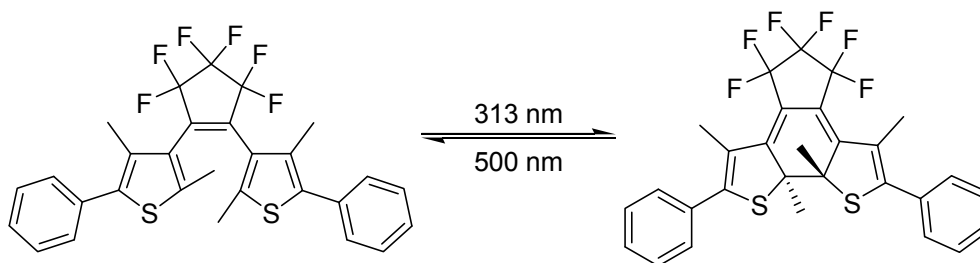
Abbildung 12: Übersicht der wichtigsten Syntheserouten für Azobenzole.

Bei der reduktiven Kupplung werden Nitroverbindungen mit Aminen umgesetzt. Der Mechanismus ist noch nicht vollständig geklärt, es wird aber vermutet, dass die Reaktion ähnlich wie die Mills-Reaktion über ein *in situ* gebildetes Nitrosobenzol verläuft. Als Reduktionsmittel dienen z.B. Zink und Säure, Lithiumaluminiumhydrid (LAH) oder Alkalimetalle. Auch auf diesem Weg lassen sich unsymmetrische Azobenzole aufbauen, jedoch kommt es durch Reduktion des Nitrosobenzols zum Amin zur Bildung von Nebenprodukten. Zusätzlich können einige funktionelle Gruppen auf Grund der drastischen Reaktionsbedingungen nicht verwendet werden. Eine neuartige Synthese wurde von Lim et al.<sup>[11]</sup> entwickelt. Dabei wird ein N-Boc-geschütztes N-Phenylhydrazin in einer

palladiumkatalysierten Reaktion mit einem Brom- oder Iodaromaten zu dem entsprechenden *N*-Boc-*N,N*-Diphenylhydrazin umgesetzt ( $R_1=H$ , unterer Teil Abbildung 12). Dieses wird anschließend mit NBS/Pyridin in Methylenchlorid bei Raumtemperatur oder CuI/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in DMF bei 140 °C<sup>[12]</sup> zu dem gewünschten Azobenzol umgesetzt. Das *N*-Boc-*N,N*-Phenylhydrazin wird vorher durch eine kupferkatalysierte Kupplung aus dem entsprechenden Iodaromaten gewonnen.<sup>[13]</sup> Kim et al.<sup>[14]</sup> entwickelten eine ähnliche Methode, in der die Kupplung zum *N,N*-Di-Boc-*N,N*-diphenylhydrazin und die anschließende Oxidation zum Azobenzol in einer Eintopf-Reaktion erfolgt. Sie verwenden ein *N,N*-Di-Boc-phenylhydrazin ( $R_1=Boc$ , Abbildung 12), welches aus dem entsprechenden Halogenaromaten und *N,N*-Bis-Boc-hydrazin durch Katalyse mit Pd(dba)<sub>3</sub>/dppf in Toluol bei 100 °C hergestellt wird. Die anschließende Kupplung und Oxidation zu dem Azobenzol erfolgt mit CuI/phen in DMF bei 110 °C. Beide Methoden liefern durch ihre relativ milden Bedingungen und der hohen Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen (z.B. -CN, -COOMe, -OMe) einen guten Zugang zu einer Vielzahl von unterschiedlich substituierten Azobenzolen.

### 2.1.1 Zyklusisomerisierungen

Zu den bekanntesten Vertretern dieser Kategorie gehören Diarylethene und Spiropyrane. Diarylethene sind ursprünglich von Stilbenen abgeleitete Verbindungen, in denen die Phenylringe durch Heterozyklen ersetzt wurden, was zu einer erhöhten Stabilität der geschlossenen Dihydroform führt (Schema 2). Zusätzlich wurde die Dihydroform durch Einbau von Methylgruppen *ortho* zu dem Heteroatom gegen Oxidation durch Sauerstoff geschützt. Durch Substituenten an der C=C-Doppelbindung gelangt man zu den heute gängigen Diarylethenen. Diese Substituenten verhindern die *Z*→*E*-Isomerisierung um die C=C-Doppelbindung und damit ein langsames Ausbleichen der Lösung nach mehreren photochemischen Zyklen. Zusätzlich verschieben diese Substituenten die Bandenlage der geschlossenen Form zu höheren Wellenlängen.<sup>[15]</sup>

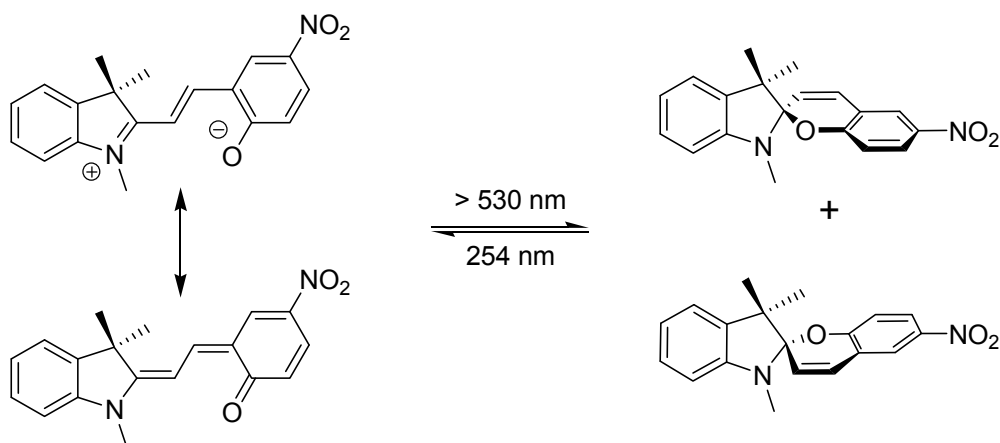


Schema 2: Isomerisierung eines Diarylethens: durch UV-Licht bei  $\lambda = 313$  nm entsteht die geschlossene Dihydroform (rechts) und bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht  $\lambda > 500$  nm wieder die offene Struktur (links).



Die offene Struktur ist farblos und wird durch Bestrahlung mit UV-Licht in die geschlossene Form umgewandelt. Der Ringschluss erfolgt konrotatorisch und gemäß den Woodward-Hofmann-Regeln. Dabei ändern sich die elektronischen Eigenschaften sowie die Struktur des Moleküls: es entsteht ein starres planares Molekülgerüst mit ausgedehntem  $\pi$ -System, welches Licht im sichtbaren Bereich absorbiert. Durch Bestrahlen wird wieder die offene, nicht planare Form gebildet. Diarylethene gehören zu den wenigen bekannten thermisch irreversiblen photochromen Systemen und sind auch nach hunderten von Schaltzyklen stabil. Diese Eigenschaften machen sie besonders attraktiv für den Einsatz in wiederbeschreibbaren Medien zur Datenspeicherung.<sup>[16]</sup>

Spiropyrane bestehen aus zwei heterozyklischen Einheiten, welche durch ein  $sp^3$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom miteinander verbunden sind und dadurch senkrecht zueinander stehen. Die thermodynamisch stabile geschlossene Form der Spiropyrane zeigt ein Absorptionsspektrum in der UV-Region zwischen 200 und 400 nm und ist somit farblos. Bestrahlung in diesem Bereich führt durch Spaltung der C-O-Bindung zu farbigen, offenen Formen, den sogenannten Merocyaninen. Die dabei entstehende zwitterionische Struktur kann durch zwei Resonanzformeln beschrieben werden (Schema 3, links) und macht die Konjugation zwischen den zwei Hälften des Moleküls deutlich, die in einer Verschiebung der Absorptionsbandenlage in die sichtbare Region resultiert. Durch Anregung mit sichtbarem Licht oder durch thermische Einwirkung erfolgt die Rückreaktion zu der neutralen Form, wobei jedes Mal ein racemisches Gemisch des geschlossenen Isomers entsteht (Schema 3, rechts).<sup>[17, 18]</sup>



Schema 3: Isomerisierung von Spiropyranen: Resonanzstrukturen der offenen Merocyaninform (links) und racemisches Gemisch der geschlossenen Form (rechts).

## 2.2 Porphyrine

### 2.2.1 Einführung

Porphyrine leiten sich formal von Porphin durch Substitution von mehreren oder allen Positionen der Außenseite ab. Die Struktur des Porphin-Makrozykluses besteht aus 4 Pyrrol-ähnlichen Ringen, die über Methin-Brücken an den  $\alpha$ -Positionen miteinander verknüpft sind (Abbildung 13).

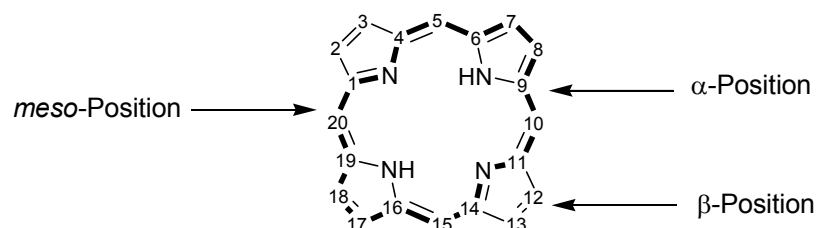


Abbildung 13: Darstellung des Porphin-Gerüsts mit Nummerierung der C-Atome und Kennzeichnung der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und *meso* Positionen; fett gezeichnet: das delokalisierte  $\pi$ -Elektronensystem mit 18  $\pi$ -Elektronen.

Das Porphingerüst ist ein planares hoch konjugiertes System, für welches viele Resonanzformen geschrieben werden können. Es besteht aus 22  $\pi$ -Elektronen, von denen 18 zu dem delokalisierten aromatische System beitragen, so dass alle Bedingungen eines Hückel-Aromaten erfüllt sind ( $4n + 2$  Elektronen mit  $n = 4$ ). Die Aromatizität des Ringes wird durch die starke Abschirmung der inneren Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sichtbar. Die Signale treten bei sehr hohem Feld ( $\sim -2.5$  ppm) auf, während die Methin-Protonen bei sehr niedrigem Feld ( $\sim 10$  ppm) zu sehen sind.

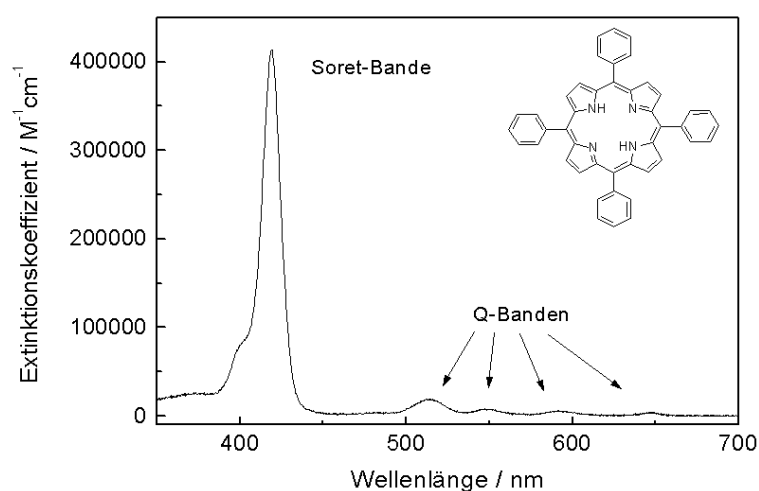


Abbildung 14: UV/Vis-Spektrum von Tetraphenylporphyrin (TPP) mit der sehr intensiven Soret-Bande bei 400 nm und den vier kleineren Q-Banden bei 500 – 650 nm.

Durch die ausgeprägte Delokalisierung der Elektronen sind Porphyrine stark gefärbte Substanzen mit einer intensiven Bande im UV/Vis-Spektrum bei 400 nm (Soret-Bande) mit einem ungewöhnlich hohen molaren Extinktionskoeffizienten von  $\epsilon = 400000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Neben

dieser besonderen Bande treten noch vier weitere kleinere Banden im UV/Vis-Spektrum bei  $\lambda > 400 \text{ nm}$  auf, die sogenannten Q-Banden (Abbildung 14).

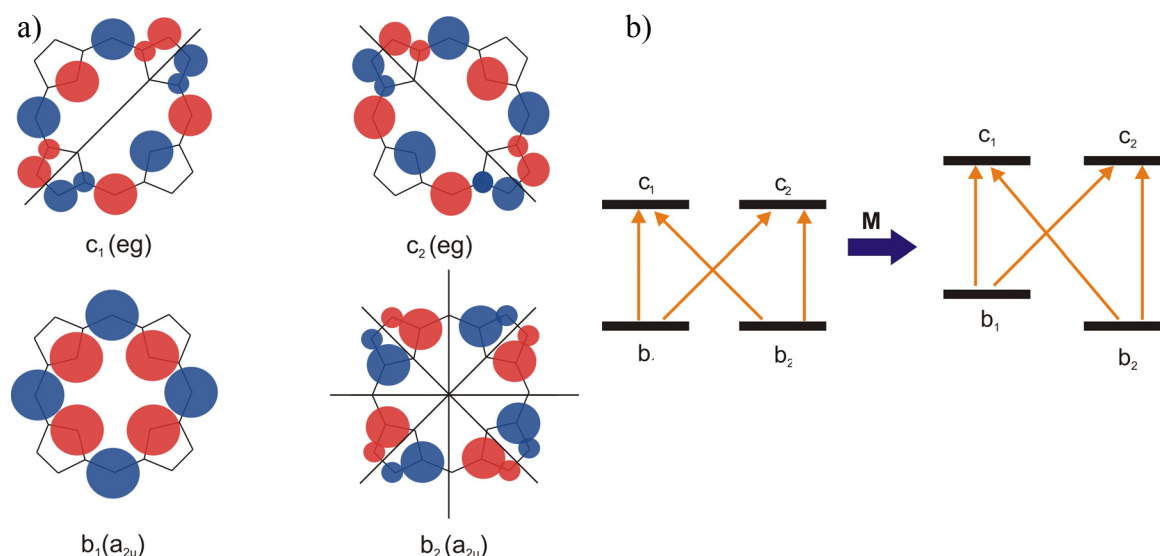


Abbildung 15: a) Hückel-Molekülorbitale: Die HOMOs  $b_2$  und  $b_3$  haben jeweils vier Knotenebenen und die LUMOs  $c_1$  und  $c_2$  besitzen jeweils fünf Knotenebenen; b) Orbitalschema des Vier-Orbital-Modells: links sind die entarteten HOMOs und LUMOs für eine freie Base abgebildet; wird ein Metall in das Zentrum des Porphyrins eingeführt, erhöhen sich die Energien der MOs mit Elektronendichte an den zentralen Stickstoffen ( $b_1$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ ).

Um die Herkunft der Banden im UV/Vis-Spektrum theoretisch zu erklären sind im Laufe der Jahre einige Versuche unternommen worden. Als einer der besten Ansätze zählt das sogenannte „Vier-Orbital-Modell“ von Gouterman.<sup>[19]</sup> Die Absorptionsbanden im Porphyrinspektrum stammen demnach von Übergängen zwischen zwei HOMOs und zwei LUMOs, dessen relative Energien durch das Metallzentrum und die Substituenten an dem Porphyrinring bestimmt werden. Als Ausgangspunkt dienen die aus der einfachen Hückelorbitaltheorie stammenden HOMOs und LUMOs (s. Abbildung 15). Die beiden LUMOs sind entartet, während die beiden höchsten HOMOs es nicht sind. Die Annahme Goutermans, sie seien dennoch entartet, führte dazu, dass diese zum einen die gleiche Energie besitzen und erlaubt ihm die Methode der Konfigurationswechselwirkung (IC) zu benutzen, um angeregte Zustände zu generieren, welche das Porphyrinspektrum erklären. Die so vier möglichen Eielektronenübergänge führen zu vier entarteten angeregten Zuständen (Abbildung 15, rechts). Anwendung von IC führt anschließend zu zwei Banden gleicher Energie und somit zur intensiven Soret-Bande, während die Q-Banden nicht erlaubt sind. Dass diese dennoch auftreten ist auf molekulare Schwingungen zurückzuführen, welche die Entartung von  $b_1$  und  $b_2$  leicht aufheben und somit diese Banden schwach erlauben.<sup>[20]</sup> Da im Falle von freien Basen die Achsen der Dipolmomentkomponenten  $x$  und  $y$  nicht gleich sind, sondern senkrecht zueinander stehen und jeder Komponente zwei Q-Banden zugeordnet

werden, treten insgesamt vier Q-Banden auf. Werden die inneren Wasserstoffatome gegen Metalle, wie z.B.  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , ausgetauscht, ändert sich das UV/Vis-Spektrum: Durch Erhöhung der Symmetrie sind nur noch 2 Q-Banden zu sehen. In dem Vier-Orbital-Modell von Goutermann bedeutet dies, dass die Übergangsdipolmomentkomponenten  $x$  und  $y$  gleich sind und somit insgesamt nur zwei Q-Banden auftreten. Zusätzlich werden die relativen Energien der Molekülorbitale mit Elektronendichte an den zentralen Stickstoffen ( $b_1$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ ) angehoben, so dass die Übergänge teilweise erlaubt werden und somit die Intensitäten der Q-Banden ansteigen (Abbildung 15).

Porphyrine und ihre Metallkomplexe werden grob in drei Klassen unterteilt. In der ersten Klasse werden Porphyrine mit hauptsächlich Substituenten an den  $\beta$ -Positionen zusammengefasst. Zu ihnen zählen die bekanntesten natürlich vorkommenden Vertreter, der grüne Blattfarbstoff Chlorophyll (enthält  $\text{Mg}^{2+}$ ) und der rote Blutfarbstoff Hämoglobin (enthält  $\text{Fe}^{2+}$ ). Oft tragen nur die Methinbrücken, die sogenannte *meso*-Position ( $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_{10}$ ,  $\text{C}_{15}$  und  $\text{C}_{20}$ ), Substituenten. Diese Porphyrine gehören der zweiten Klasse an und werden unter dem Oberbegriff *meso*-Porphyrine zusammengefasst. Diese Porphyrine leiten sich aufgrund der Art und Weise der Synthese von den entsprechenden Aldehyden ab (Kapitel 2.2.3). Die letzte Klasse besteht aus Porphyrinen, welche an allen Positionen Substituenten aufweisen.<sup>[20, 21]</sup>

### 2.2.2 Porphyrine als Katalysatoren

Auf Grund ihrer besonderen Struktur eignen sich Metalloporphyrine als Katalysatoren für bestimmte chemische Reaktionen, wie z.B. Oxidationen oder Polymerisationen. Im Bereich der Oxidationskatalysatoren nehmen synthetische Metalloporphyrine einen wichtigen Stellenwert ein: Sie sind Analoga der prosthetischen Gruppe der Häm-haltigen Enzyme, welche selektiv verschiedene Oxidationen mit ein und demselben Metall ( $\text{Fe}^{3+}$ ) und Ligandengerüst katalysieren. Künstlich hergestellte Metalloporphyrine ( $\text{M} = \text{z.B. Fe}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$ ) können unter anderem zur selektiven Hydroxylierung von gesättigten Alkanen oder zur asymmetrischen Epoxidierung von nicht aktivierten Olefinen genutzt werden.<sup>[22]</sup> Da die reaktiven Positionen der Porphyrine in der Katalyse immer die axialen Positionen des Metallzentrums darstellen, wird die Selektivität der Katalyse hauptsächlich durch die Wahl des Metalls und dessen Oxidationsstufe gegeben. Aber auch die Struktur des Porphyrin-Liganden hat durch ihre räumliche und elektronische Einwirkung Einfluss auf die Reaktivität und Selektivität des Katalysators. Zusätzlich kann die Reaktivität durch die Wahl der axialen Liganden beeinflusst werden. Es wird vermutet, dass der Mechanismus der Epoxidierung

vermutlich über eine hoch reaktive (Porph)M=O-Spezies verläuft, welche mit dem Olefin durch Sauerstoffübertragung reagiert (Abbildung 16).

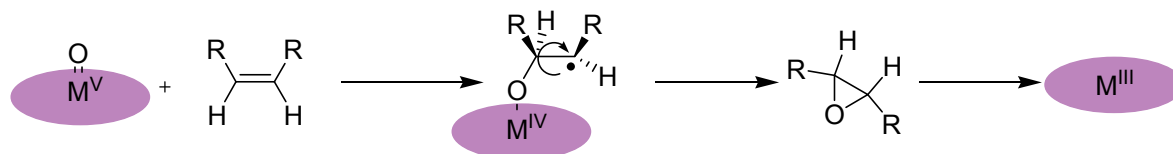


Abbildung 16: Olefinepoxidierung katalysiert durch ein Metalloporphyrin; das Porphyrin fungiert als Sauerstoffüberträger auf die C=C-Doppelbindung.

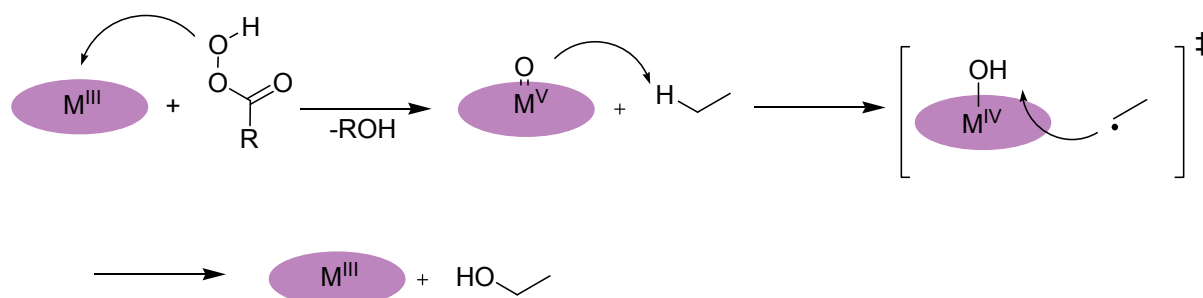


Abbildung 17: "rebound"-Mechanismus der durch Metalloporphyrine katalysierten Alkanhydroxylierung: das Porphyrin bildet zuerst durch Reaktion mit dem Oxidationsmittel, hier Alkylperoxid, eine reaktive Metall-Oxo-Spezies; Anschließend abstrahiert dieses ein Wasserstoffatom von dem Substrat und überträgt das Metallgebundene Sauerstoff zurück an das Alkylradikal.

Auch die Hydroxylierung verläuft über diese, durch Reaktion des Oxidationsmittels mit dem Metalloporphyrin gebildete, reaktive (Porph)M=O Spezies. Diese abstrahiert in dem sogenannten "rebound"-Mechanismus anschließend ein Wasserstoffatom von dem Substrat. Abschließenden wird die im Übergangszustand an das Metallzentrum gebundene Hydroxylgruppe an das zwischenzeitlich gebildete Alkylradikal übertragen (Abbildung 17).<sup>[23, 24]</sup>

Porphyrine sind jedoch nicht nur Katalysatoren für Oxidationsreaktionen, sondern eignen sich auch sehr gut als Katalysatoren für Polymerisationsreaktionen. So können mit Hilfe von Metalloporphyrinen ( $M = \text{Al}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$ ) eine Vielzahl von Monomeren, z.B. Epoxide,  $\beta$ -Lactone oder Acrylate (Abbildung 18), in einer anionischen oder ringöffnenden Polymerisation zu den entsprechenden Polymeren (Polyethern, Polyestern, Polyacrylaten etc.) umgesetzt werden.

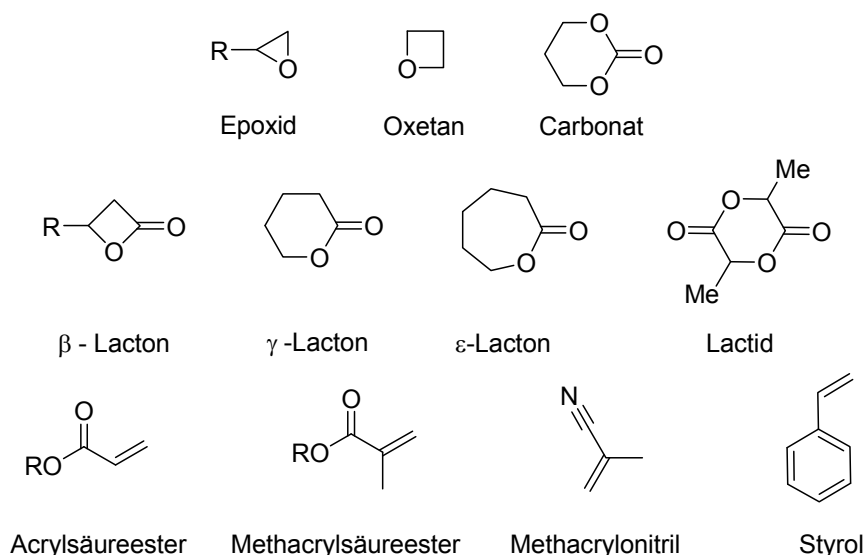
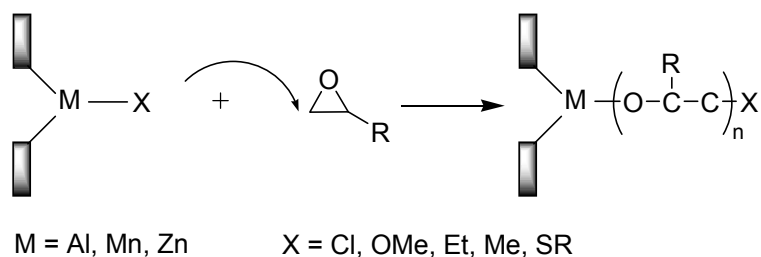
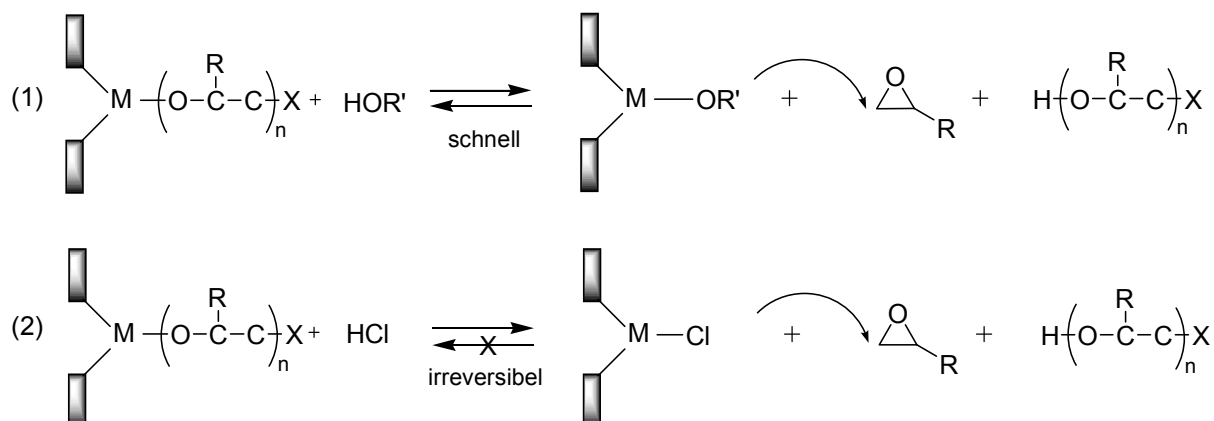


Abbildung 18: Auswahl geeigneter Monomere für Polymerisationsreaktionen mittels Metalloporphyrine.

Das an das Metallzentrum koordinierte Anion greift das nächste Monomer nukleophil an und das neu entstandene Anion koordiniert wieder an das Metallzentrum, so dass das Monomer formal zwischen das Metall und das Anion insertiert (Schema 4). Dabei zeigte sich, dass Porphyrine durch ihre besondere Reaktivität und Struktur viele andere Initiatoren in der Reaktivität gegenüber den Monomeren übertreffen und gleichzeitig alle Bedingungen für eine lebende anionische Polymerisation erfüllen. Das aktive Kettenende wird durch reversible Koordination an das Metall stabilisiert, wodurch Abbruch- und Nebenreaktionen, wie z.B. Eliminierungen, verhindert werden. Dies ermöglicht den Zugang zu Polymeren mit niedriger Molekulargewichtsverteilung, sowie maßgeschneiderten Polymeren und Blockcopolymeren definierter Länge. Diese Porphyrinkatalysatoren katalysieren nicht nur lebende anionische Polymerisationen, sondern unter bestimmten Bedingungen auch sogenannte „unsterbliche“ Polymerisationen. Im Gegensatz zur lebenden anionischen Polymerisation, in der Kettenabbruch- und Kettenübertragungsreaktionen unerwünscht sind, werden diese in der unsterblichen Polymerisation gezielt durch Zugabe von z.B. R-OH oder HCl herbeigeführt (s. Schema 5). Die verwendeten Katalysatoren sind dabei in der Lage die dabei entstehenden Polymere wieder zu reinitialisieren, während gleichzeitig aber auch neue Stränge entstehen. Auf diese Art und Weise werden pro Initiatoreinheit mehrere Polymere gebildet, so dass kurze Polymere mit niedrigem PDI entstehen, während in einer lebenden anionischen Polymerisation die Länge und die Anzahl durch das Verhältnis zwischen Initiator und Monomer gegeben wird.<sup>[25]</sup>



Schema 4: Lebende anionische Polymerisation von Epoxiden katalysiert durch ein Metalloporphyrin. Das Monomer inseriert zwischen das Metallzentrum und das an diesem koordinierte Anion X bzw. OR.



Schema 5: Kettenübertragungsreaktionen in einer unsterblichen Reaktion; die entstandenen Metalloporphyrine initialisieren neue Ketten oder reinitialisieren die alten Ketten, so dass kürzere Polymere mit niedrigem PDI entstehen.

Mit Hilfe von solchen Metalloporphyrinkatalysatoren konnten bis dahin nicht zugängliche Blockcopolymere hergestellt werden, wie z.B. Methacrylat-Epoxid-Oxetan-Blockcopolymere, da die bis dahin bekannten Initiatoren und Katalysatoren nicht reaktiv genug waren, um alle drei Monomere zu aktivieren. Die Nukleophilie des Metallzentrums kann dabei durch die Wahl des axialen Liganden noch eingestellt werden, so dass jeweils die optimale Reaktivität erreicht werden kann.<sup>[25, 26]</sup>

### 2.2.3 Synthese von *meso*-Porphyrinen

*Meso*-Porphyrine werden durch Kondensation aus den entsprechenden Aldehyden und Pyrrolen dargestellt. Die erste Synthese gelang Rothemund 1941 durch Reaktion eines Aldehyds und Pyrrols in Pyridin bei 220 °C für 48 Stunden in einem geschlossenen Rohr.

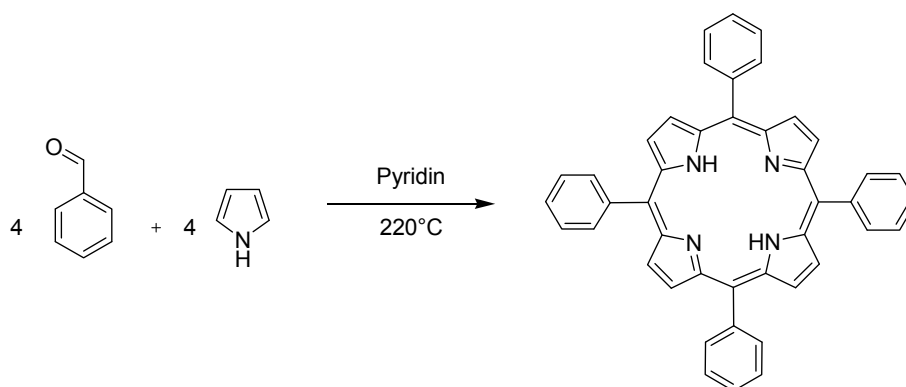
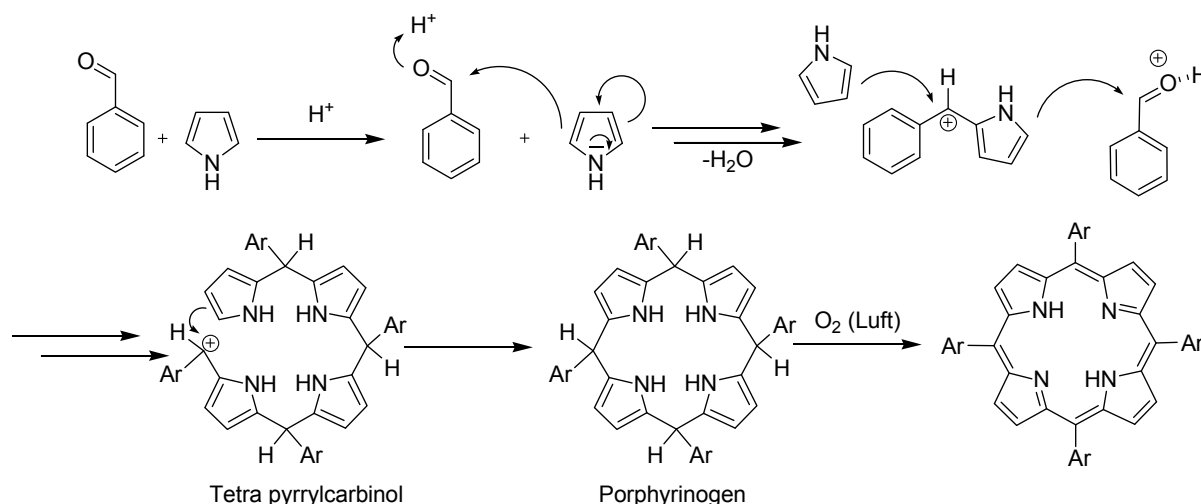


Abbildung 19: Porphyrinsynthese nach Rothemund aus einem Aldehyd und Pyrrol in Pyridin bei 220 °C in einem geschlossenen Rohr.

Er erhielt ein mit Chlorin (nicht vollständig oxidiertes Porphyrin) verunreinigtes Tetraphenylporphyrin (TPP) in 9% Ausbeute.<sup>[27]</sup> Aufgrund der sehr harschen Reaktionsbedingungen konnte diese Methode nur für Synthesen von wenigen *meso*-Porphyrinen herangezogen werden. Adler und Longo entdeckten 27 Jahre später einen Weg, der es ermöglichte, Porphyrine schneller und mit Ausbeute von bis zu 20% herzustellen. Sie ließen den Aldehyd mit äquimolaren Mengen Pyrrol in siedender Propion- oder Essigsäure (140 °C) in einem offenen Gefäß reagieren und isolierten die nach dem Abkühlen entstandenen Kristalle.<sup>[28, 29]</sup> Die Kondensation von Aldehyden mit Pyrrol führt zum Tetrapyrrolylcarbinol, welches im Anschluss zum Porphyrinogen zyklisiert, sowie zu längeren linearen Pyrrolketten als Nebenprodukten. Das Porphyrinogen wird anschließend durch Luftsauerstoff zum Porphyrin oxidiert (Schema 6). Diese Route ermöglicht die Synthese einer Reihe von neuen *meso*-Porphyrinen in hoher Reinheit.

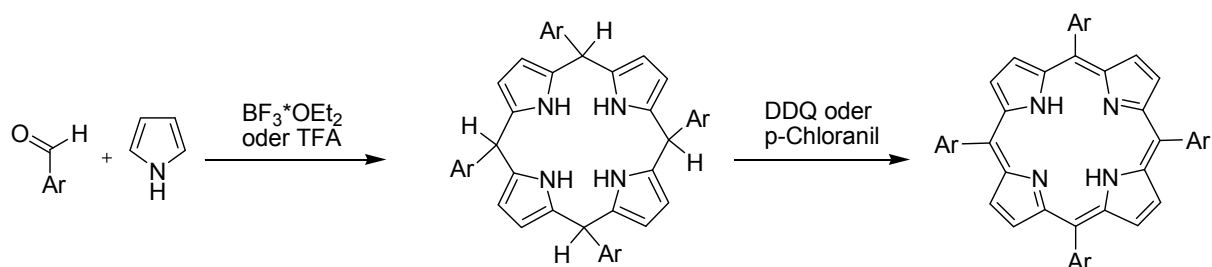


Schema 6: Porphyrinsynthese durch Kondensation eines Aldehyds mit Pyrrol nach Adler und Longo.

Eine sehr milde Synthese mit Ausbeuten von bis zu 50% entwickelte Lindsey Ende der achtziger Jahre (Schema 7).<sup>[30]</sup> In dieser zweistufigen Eintopfsynthese entsteht zuerst unter

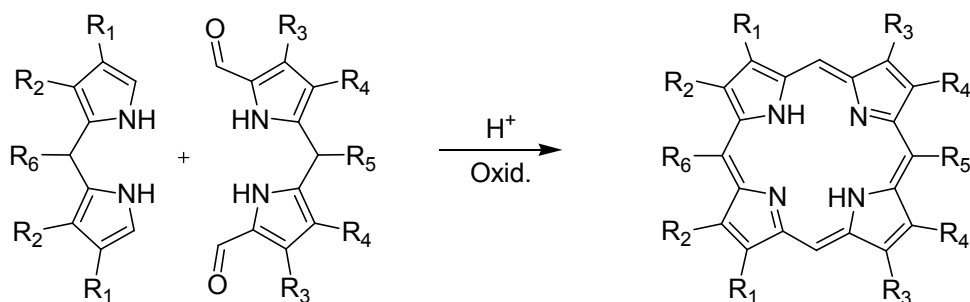


Säurekatalyse und Sauerstoffausschluss bei Raumtemperatur das Porphyrinogen, welches dann im zweiten Schritt durch geeignete Oxidationsmittel zum Porphyrin oxidiert wird. Als Katalysatoren dienen dabei, abhängig von der Struktur der verwendeten Aldehyde, Bortrifluoretherat oder Trifluoressigsäure. Als Oxidationsmittel haben sich 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinon (DDQ) und *para*-Chloranil bewährt. Entscheidend dabei ist die Durchführung in verdünnter Lösung, damit der intramolekulare Ringschluss gegenüber der Bildung langkettiger Oligomere bevorzugt stattfindet.<sup>[31]</sup> Auf diese Art und Weise können sowohl Aryl-, als auch alkylsubstituierte Porphyrine synthetisiert werden. Zusätzlich sind *meso*-Porphyrine, abgeleitet von Arylaldehyden mit sterisch anspruchsvollen Gruppen in beiden *ortho*-Positionen bzw. sensiblen Substituenten, durch die Lindsey-Methode zugänglich.<sup>[32]</sup>



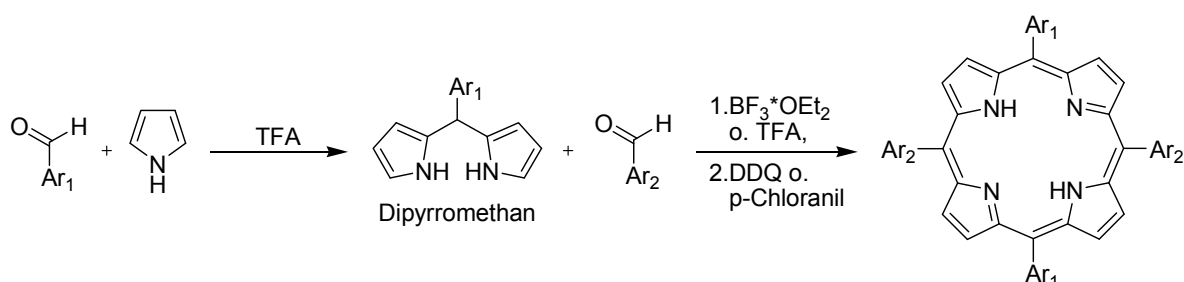
Schema 7: Porphyrinsynthese nach Lindsey: Bildung des Porphyrinogens durch Kondensation von Aldehyd und Pyrrol mittels saurer Katalyse durch TFA oder  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}$  und anschließende Oxidation zum Porphyrin durch DDQ oder *p*-Chloranil.

Alle bisher genannten Synthesen eignen sich hauptsächlich für die Synthese von symmetrischen Porphyrinen mit vier identischen *meso*-Arylsubstituenten. Die Synthese von Porphyrinen mit bis zu vier verschiedenen Substituenten kann durch eine Reaktion von Pyrrol mit einer Mischung der Aldehyde erreicht werden. Dies führt jedoch meistens zu sehr geringen Ausbeuten, nach einer aufwendigen chromatographischen Trennung des statistischen Isomers. Die 1960 von MacDonald entwickelte [2+2]-Kondensation diformylierter oder bis-hydroxy-substituierter Dipyrrromethane mit  $\alpha$ -unsubstituierten Dipyrrromethanen ist einer der wichtigsten Syntheserouten für funktionale unsymmetrische Porphyrine (Schema 8).



Schema 8: MacDonald-Porphyrinsynthese unsymmetrischer Porphyrine durch [2+2]-Addition.

Auf diese Art und Weise lassen sich viele komplexe  $\beta$ -substituierte Porphyrine herstellen.<sup>[33-35]</sup> Durch eine abgewandelte Form der MacDonald-Kondensation lassen sich auf einfache Weise selektiv *meso-trans*- $A_2B_2$ -Porphyrine generieren. Das Dipyrromethan wird dabei zuerst durch Kondensation eines Aldehydes mit zwei Molekülen Pyrrol synthetisiert,<sup>[36, 37]</sup> um anschließend mit einem weiteren Dipyrromethan und dem anderen Aldehyd zu dem gewünschten  $A_2B_2$ -Porphyrin umgesetzt (Schema 9).<sup>[38]</sup> Auf diese Weise wird der Entstehung von Regioisomeren und deren aufwendiger Abtrennung vorgebeugt.



Schema 9: Synthese eines  $A_2B_2$ -Porphyrins nach Lindsey: Zuerst wird aus einem Aldehyd (A) durch Kondensation mit zwei Pyrrolen das entsprechende Dipyrromethan hergestellt, welches im 2.Schritt mit dem andern Aldehyd (B) zu dem  $A_2B_2$ -Porphyrin umgesetzt.

### 2.3 Photokontrolle der katalytischen Aktivität

Für die Aktivierung von Katalysatoren und damit der Kontrolle der katalytischen Aktivität durch Lichteinstrahlung gibt es verschiedene Möglichkeiten. Dabei wird zwischen photokatalytischen Systemen, “caged“ Molekülen und photoschaltbaren Katalysatoren unterschieden. In der Photokatalyse werden die Moleküle durch Licht angeregt und katalysieren nur im angeregten Zustand die gewünschte Reaktion. Die dabei aktiven Moleküle sind hochreaktive Spezies, welche oft nicht nur die gewünschte Reaktion katalysieren. Zusätzlich haben sie eine sehr kurze Lebensdauer, welche eine durchgehende Einstrahlung mit Licht erzwingt, um die Katalyse über eine längere Zeit erfolgen zu lassen. Eine andere Art von photoaktivierbaren Katalysatoren sind sogenannte “caged“ Moleküle. In diesen Molekülen wird die katalytische Spezies in der inaktiven Form durch eine photolabile Schutzgruppe blockiert. Durch Lichteinstrahlung wird diese Gruppe angeregt und abgespalten und der Katalysator somit in seine aktive Form im Grundzustand überführt (Abbildung 20, rechts, grüne Pfeile).

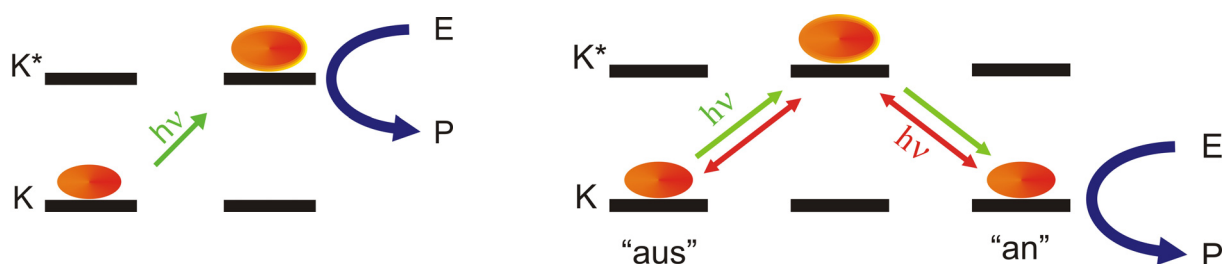


Abbildung 20: Verschiedene Prinzipien Licht-gesteuerter Katalyse: In der Photokatalyse findet die Katalyse durch das angeregte Molekül  $K^*$  statt (links); “photocaged“ und photoschaltbare Katalysatoren werden durch Licht in einen zweiten, katalytisch aktiven Grundzustand überführt (rechts). Bei den “caged“ Molekülen ist diese Umwandlung irreversibel (grün), während die photoschaltbaren Katalysatoren reversibel zwischen den beiden Zuständen hin und her geschaltet werden können (rot).

Diese Transformation ist jedoch irreversibel und es entstehen dabei Nebenprodukte, die unter Umständen störend im weiteren Verlauf der Reaktion wirken. Als solche photolabilen Schutzgruppen dienen z.B. Nitrobenzyl- oder Benzoinderivate.<sup>[39, 40]</sup> Diese Arbeit beschäftigt sich dagegen mit photoschaltbaren Katalysatoren. Diese Moleküle werden durch Licht angeregt und gehen in einen zweiten, katalytisch aktiven Grundzustand über. Im Gegensatz zu den “caged“ Katalysatoren ist diese Aktivierung durch z.B. erneute Lichteinwirkung wieder umkehrbar. Diese Katalysatoren und damit die zu katalysierenden Reaktionen können somit wiederholt “an“ und “aus“ geschaltet werden (Abbildung 20, rechts, rote Pfeile).

In der Literatur gibt es nur eine sehr geringe Anzahl von Arbeiten über solche photoschaltbaren Katalysatorsysteme. Die Aktivitätsunterschiede werden dabei sehr häufig durch die große räumliche Geometrieänderung bei der *E/Z*-Isomerie von Azobenzol oder Stilben verursacht. Bei Templatkatalysatoren werden die beiden Reaktanden durch entsprechende Liganden an den Katalysator gebunden. Durch Schalten in das *Z*-Isomer werden diese Substrate in räumliche Nähe zueinander gebracht und können schneller miteinander abreagieren.

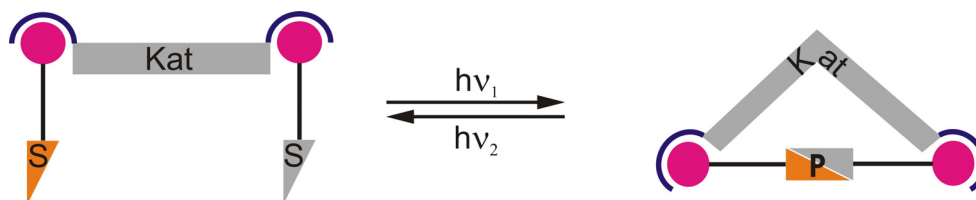


Abbildung 21: Schematische Darstellung eines photoschaltbaren Templatkatalysators.

Die Funktionsweise solcher Templatkatalysatoren ist in Abbildung 21 schematisch dargestellt. Mandolini et al. verwendeten ein mit zwei 18-Krone-6-Ringen ausgestattetes Azobenzol bzw. Stilben.<sup>[41, 42]</sup> In den Kronenethern waren Bariumionen koordiniert. Diese dienten wiederum als Koordinationstellen für spezielle Substrate. Im *E*-Isomer ist die Entfernung zwischen den Kationen zu groß, um den Ester- bzw. das Anilidsubstrat an beiden Enden bivalent zu

koordinieren. Wurde durch Lichteinstrahlung das *Z*-Isomer gebildet, wurden beide Reaktanden koordiniert. (Abbildung 22). Die Ester- bzw. Anilidsplaltung verläuft durch Koordinierung an das *Z*-Isomer bis zu 1200-mal schneller als bei Anwesenheit des *E*-Isomers.

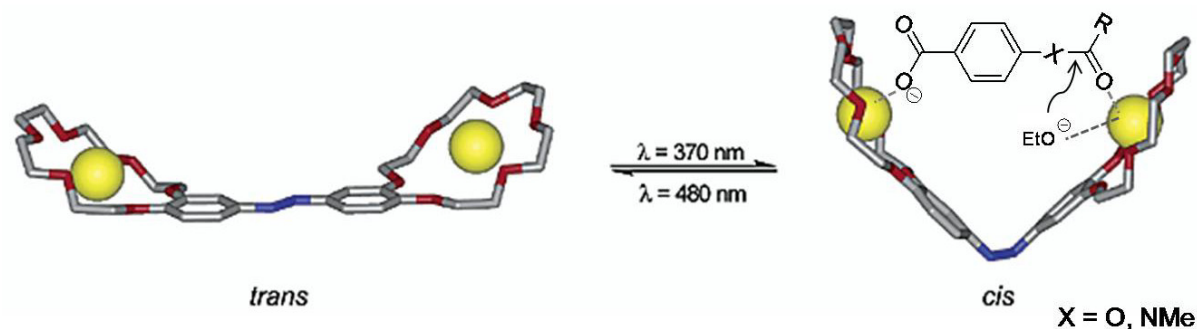


Abbildung 22: Durch Präkoordination der beiden Reaktanden im *Z*-Isomer sind diese sich räumlich näher und können schneller miteinander reagieren.

Die Nachteile dieses Katalysatorsystems liegen in der bereits im ausgeschalteten Zustand vorhandenen Aktivität des Katalysators: Durch Zugabe des *E*-Azobenzols war die Reaktion bereits 230 Mal schneller als ohne Katalysator. Zusätzlich musste der Katalysator im Überschuss eingesetzt werden, da das Produkt den Katalysator nicht wieder freigibt.

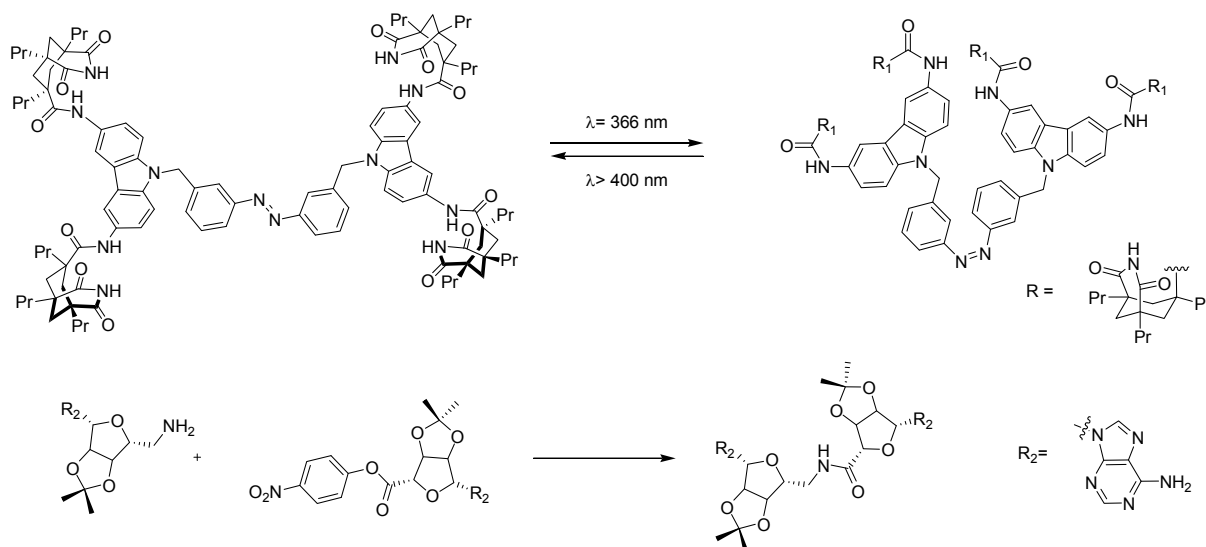


Abbildung 23: Templatkatalysator bestehend aus zwei Adeninrezeptoren, verknüpft über eine Azobenzoleinheit (oben) für die Katalyse der Amidknüpfung zwischen Aminoadenosin und dem entsprechenden Nitrophenylester (unten).

Rebek et al. verwendeten zwei Adeninrezeptoren, welche über eine Azobenzoleinheit verknüpft sind, um die Amidknüpfung zwischen Aminoadenosin und dem Nitrophenylester des Adenosins zu katalysieren (Abbildung 23).<sup>[43, 44]</sup> Dabei wurde die Reaktion durch die räumliche Nähe der beiden Substrate im *Z*-Isomer um das 10-fache beschleunigt. Dieses Katalysatorsystem zeigte neben den bereits bei dem Templatkatalysatorsystem von Mandolini beschriebenen Problemen noch weitere Schwachstellen auf: Durch die Überlappung der

Absorption der Carbazoleinheit mit der Absorptionsbande des Azobenzol konnten nur 50% des *E*-Isomers in das *Z*-Isomer umgewandelt werden. Zusätzlich findet nur eine Reaktion statt, wenn jeweils beide Substrate an einem Katalysatormolekül binden. Binden zwei gleiche Moleküle an einem Katalysatorsystem findet keine Reaktion statt und dieses Molekül und die Substratmoleküle stehen für weitere Umsetzungen nicht zur Verfügung. In beiden Fällen können nur Substrate eingesetzt werden, die über die entsprechende Koordinationsstelle für den Katalysator verfügen, was eine breite Anwendung unmöglich macht. Zusätzlich kann im eigentlichen Sinne nicht mehr von Katalyse gesprochen werden, da die Produkte den Katalysator nicht mehr freigeben (inhibieren), so dass dieser im Überschuss eingesetzt werden muss.

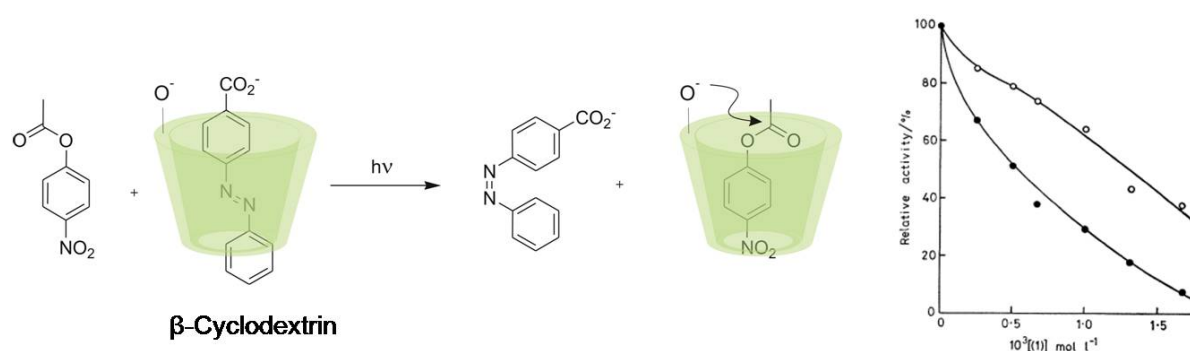
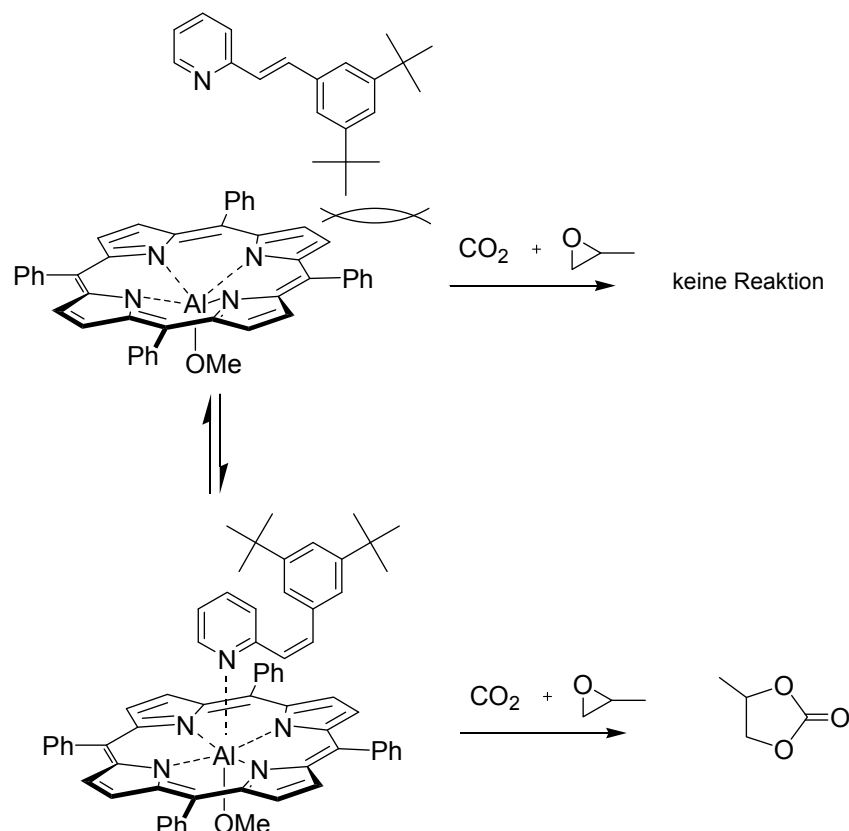


Abbildung 24: Das *E*-Azobenzol insertiert in das Zyklodextrin und blockiert auf diese Weise die Koordinationsstelle des Substrates für die Esterhydrolyse, so dass die Reaktion langsamer abläuft (●); das *Z*-Isomer passt aufgrund des erhöhten räumlichen Anspruchs nicht mehr in den Innenraum des Zyklodextrins und ermöglicht so die Bindung des Substrates und damit eine schnellere Reaktion (○).

Ueno et al. <sup>[45, 46]</sup> benutzten ein Azobenzol in der *E*-Konformation, um die Koordinationsstelle des Substrats im Inneren eines Zyklodextrinringes zu blockieren, so dass dieses nicht die optimale Geometrie für die Esterverseifung einnehmen kann. Nach Bestrahlen mit UV-Licht, isomerisiert das Azobenzol in die *Z*-Form. Diese nimmt mehr Raum in Anspruch und passt nicht mehr in den Innenraum des Zyklodextrinringes, so dass die Koordinationsstelle für das Substrat frei wird und die optimale Geometrie für die Esterhydrolyse eingenommen werden kann. Die Reaktion läuft jedoch auch mit dem blockierten Zyklodextrinring in einer annehmbaren Geschwindigkeit ab, so dass die Reaktivitätsunterschiede nur gering sind (Abbildung 24).



Schema 10: Photoschaltbarer Porphyrinkatalysator: Nur in der *Z*-Konfiguration koordiniert das Pyridin an das Metallzentrum im Porphyrin und aktiviert dieses für die Katalyse der Propylencarboxylatbildung.

In einem weiteren Ansatz beeinflussen Inoue<sup>[47]</sup> und seine Mitarbeiter die Komplexierung einer stickstoffhaltigen Base an das reaktive Metallzentrum eines Porphyrins durch Lichteinstrahlung. Nur wenn das Stilbazol in der *Z*-Form vorliegt, kann die Base stark genug an das Aluminiumzentrum des Porphyrins koordinieren und die Reaktion stattfinden (Schema 10). Nach Bestrahlung des *Z*-Isomers mit UV-Licht wurde nach 18 h 23% des Propylencarboxylats detektiert, während ohne Bestrahlung nur 5% im selben Zeitraum festgestellt wurden, d.h. auch hier sind die Reaktivitätsunterschiede eher gering. Dafür kann in diesem Fall von einer echten Katalyse gesprochen werden, da nur substöchiometrische Mengen des Katalysatorsystems eingesetzt wurden. Die *Z*→*E* Isomerisierung der Stilbazole wird dabei durch Licht im sichtbaren Bereich angeregt. Diese erfolgt wahrscheinlich über einen photokatalytischen Kettenmechanismus, welcher einen intramolekularen Transfer von Triplettanregung von dem Porphyrin zu dem koordinierten Liganden enthält.<sup>[48]</sup>

Brenda et al.<sup>[49]</sup> beeinflussten durch Schalten eines Diarylethens als chiralen Liganden in einer kupferkatalysierten Zyклоpropanierung die Stereoselektivität dieser Reaktion. Der geschlossene Dithienylethen-Ligand lieferte nur einen sehr geringen Enantiomerenüberschuss

von 5%. Wurde das offene Diarylethen verwendet, konnte dagegen ein Enantiomerenüberschuss von 30% bzw. 50% beobachtet werden.

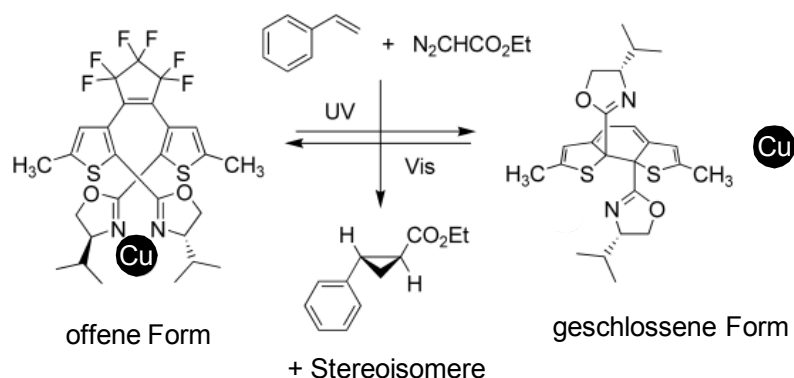


Abbildung 25: Durch Schalten des Diarylethenliganden in einer kupferkatalysierten Zyklopropanierung wurden die Enantioselektivitäten in dem Produktgemisch beeinflusst.

Das größte Problem dieses Katalysatorsystems besteht in der schlechten Isomerisierbarkeit des Liganden. Durch Bestrahlen des offenen Diarylethens mit Licht bei 313 nm konnten maximal 23% der geschlossenen Form erzeugt werden. Ist zusätzlich bereits Kupfer in der Lösung vorhanden, findet der Ringschluss nicht mehr statt. Erst durch Zugabe von Acetonitril als konkurrierendes Koordinationslösungsmittel konnte die starke Koordination des Kupfers gelockert werden, so dass die Isomerisierung möglich war.

Die hier vorgestellten Beispiele zeigen, dass die bekannten photoschaltbaren Katalysatoren nur für sehr spezielle Substrate anwendbar sind. Der zusätzlich sehr geringe Reaktivitätsunterschied der beiden schaltbaren Zustände macht diese Katalysatoren nicht weitläufig einsetzbar sind. Zusätzlich muss in den meisten Systemen der Katalysator im Überschuss eingesetzt werden, da dieser von den Produkten inhibiert wird.

## 2.4 Literaturverzeichnis

- [1] H. Duerr, H. Bouas-Laurent, *Photochromism (Revised Edition)*, **2003**.
- [2] H. Meier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1437-1456
- [3] J. Saltiel, Y. P. Sun, in *Photochromism (Revised Edition)*, **2003**, pp. 64-164.
- [4] J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 405-411.
- [5] H. J. Bestmann, O. Vostrowsky, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *109*, 85-163.
- [6] R. F. Heck, J. P. Nolley, Jr., *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320-2322.
- [7] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467-4470.
- [8] G. S. Hartley, *Nature* **1937**, *140*, 281.
- [9] K. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4508-4511.
- [10] K. Ueno, S. Akiyoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 3667-3670.
- [11] Y.-K. Lim, K.-S. Lee, C.-G. Cho, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 979-982.
- [12] Y.-K. Lim, S. Choi, K. B. Park, C.-G. Cho, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2603-2606.
- [13] M. Wolter, A. Klapars, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3803-3805.
- [14] K.-Y. Kim, J.-T. Shin, K.-S. Lee, C.-G. Cho, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 117-120.
- [15] M. Irie, M. Mohri, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 803-808.
- [16] M. Irie, in *Molecular Switches*, **2001**, pp. 37-62.
- [17] R. Guglielmetti, in *Photochromism (Revised Edition)*, **2003**, pp. 314-466.
- [18] E. Fischer, *Chem. unserer Zeit* **1975**, *9*, 85-95.
- [19] M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, *6*, 138-163.
- [20] L. R. Milgrom, *The Colours of Life: an Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds*, Oxford University Press, **1997**.
- [21] K. M. Smith, in *Porphyrins and Metalloporphyrins*, **1975**, p. 910 pp.
- [22] B. Meunier, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1411-1456.
- [23] J. T. Groves, G. A. McClusky, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 859-861.
- [24] B. Meunier, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1411-1456.
- [25] T. Aida, S. Inoue, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 39-48.
- [26] T. Aida, S. Inoue, in *The Porphyrin Handbook, Vol. 6*, **2000**, pp. 133-156.
- [27] P. Rothmund, A. R. Menotti, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 267-270.
- [28] A. D. Adler, L. Sklar, F. R. Longo, J. D. Finarelli, M. G. Finarelli, *J. Heterocycl. Chem.* **1968**, *5*, 669-678.
- [29] J. B. Kim, J. J. Leonard, F. R. Longo, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3986-3992.
- [30] J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827-836.
- [31] J. S. Lindsey, R. W. Wagner, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 828-836.
- [32] R. L. Halterman, S. T. Jan, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5253-5254.
- [33] G. P. Arsenault, E. Bullock, S. F. MacDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4384-4389.
- [34] J. S. Lindsey, in *Metalloporphyrins Catalyzed Oxidations*. (Eds.: F. Montanari, L. Casella), **1994**, p. 351 pp.
- [35] J. S. Lindsey, *The Porphyrin Handbook; Volume 1, Synthesis and Organic Chemistry*, **2000**.
- [36] C.-H. Lee, J. S. Lindsey, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11427-11440.
- [37] B. J. Littler, M. A. Miller, C.-H. Hung, R. W. Wagner, D. F. O'Shea, P. D. Boyle, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1391-1396.
- [38] B. J. Littler, Y. Ciringh, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2864-2872.
- [39] S. R. Adams, R. Y. Tsien, *Annu. Rev. Physiol.* **1993**, *55*, 755-784.
- [40] A. P. Pelliccioli, J. Wirz, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2002**, *1*, 441-458.
- [41] R. Cacciapaglia, S. Di Stefano, L. Mandolini, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2224-2227.
- [42] R. Cacciapaglia, S. Di Stefano, L. Mandolini, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 521-525.
- [43] F. Wuerthner, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 446-450.



- [44] F. Wuerthner, J. Rebek, Jr., *J. Chem. Soc. Perk. Trans. 2* **1995**, 1727-1734.
- [45] A. Ueno, K. Takahashi, T. Osa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 94-96.
- [46] A. Ueno, K. Takahashi, T. Osa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 837-838.
- [47] H. Sugimoto, T. Kimura, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2325-2326.
- [48] D. G. Whitten, P. D. Wildes, C. A. DeRosier, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7811-7823.
- [49] D. Sud, T. B. Norsten, N. R. Branda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2019-2021.

### 3 Aufgabenstellung

Das Design und die Synthese von Molekülen, die eine orts- und zeitaufgelöste Kontrolle über chemische Reaktionen durch äußere Einflüsse erlauben, stellen das übergeordnete Thema dieser Doktorarbeit dar. In dem ersten Teil der Arbeit werden verschiedene photoschaltbare Katalysatoren vorgestellt, während sich der zweite Teil mit Reaktionen von Molekülen auf Metalloberflächen beschäftigt.

Hierzu wurden folgende Themen bearbeitet:

Azoporphyrin (Kapitel 4): Bei der Photokontrolle von Katalysatoren muss zwischen Photokatalyse, “caged“-Molekülen und photoschaltbaren Katalysatoren unterschieden werden. In diesem Kapitel wird das Design eines photoschaltbaren Katalysators auf der Basis von Metalloporphyrinen beschrieben. Solche Metalloporphyrine sind effektive Katalysatoren für Oxidations- und Polymerisationsreaktionen. In diesem Kapitel wird die Synthese eines Azobenzolporphyrins beschrieben. Im Anschluss soll das Schaltverhalten in Lösung durch Bestrahlungsexperimenten und UV/Vis-Spektroskopie untersucht werden. Die angestrebte Steuerung der katalytischen Aktivität basiert dabei auf der sterischen Blockierung des katalytisch aktiven Metallzentrums.

Photoschaltbare Organokatalysatoren (Kapitel 5): Die Verwendung von kleinen organischen Molekülen als Katalysatoren findet zunehmende Beachtung in der Reaktionskontrolle. Das Design und die Synthese eines photoschaltbaren Organokatalysators ist Thema dieses Kapitels. Das katalytische aktive Zentrum soll durch ein tertiäres Amin gestellt werden und als Photoschalter werden Azobenzole bzw. Stilbene untersucht. Auch hier soll die Kontrolle der katalytischen Aktivität auf der sterischen Abschirmung des reaktiven Zentrums basieren. Anschließend soll der Unterschied der Basizität bzw. Reaktivität der “an“ und der “aus“ geschalteten Form des Katalysators durch Messung der  $pK_s$ -Werte und Verwendung des Katalysators in einer generellen Basenkatalyse gezeigt werden.

Molekulare Schalter auf Metalloberflächen (Kapitel 6): Im Hinblick auf das Gebiet der Nanoelektronik sind molekulare Schalter und dessen Verhalten auf Metalloberflächen von großem Interesse. In diesem Kapitel wird die Synthese verschieden substituierter Photoschalter, insbesondere von Azobenzolen beschrieben. Durch Anbringen von Donor- oder Akzeptorsubstituenten, sowie ändern des Substitutionsmusters, werden die elektronischen und sterischen Eigenschaften der Schalter verändert. Anschließend sollen die Einflüsse dieser bezüglich der Selbstorganisation und des Schaltverhaltens mit Hilfe eines STMs untersucht werden, um das veränderte Verhalten dieser Schalter auf Metalloberflächen besser verstehen

### 3 Aufgabenstellung

---

zu können. Die Isomerisierungen sollen dabei durch Lichteinwirkung, aber hauptsächlich durch Manipulation durch die STM-Spitze induziert werden.

Kovalente Netzwerke auf Metalloberflächen (Kapitel 7): Das Interesse an zweidimensionalen, kovalenten Strukturen auf Oberflächen hat in den letzten Jahren, insbesondere in Hinblick auf die Herstellung von Nanobauteilen, explosionsartig zugenommen. Im letzten Kapitel wird die Synthese von *meso*-Halogenarylporphyrinen beschrieben. Diese sollen auf eine Goldoberfläche aufgebracht und durch thermische Aktivierung miteinander verknüpft werden. Durch Variation der Anzahl der Halogensubstituenten und deren Position an dem Porphyrin, sollen die gebildeten Strukturen der Netzwerke gesteuert werden.

## 4 Azoporphyrin

### 4.1 Design und Retrosynthese des Azobenzolporphyrins

Der Entwurf dieses photoschaltbaren Azobenzolporphyrins beinhaltet den direkten Einbau von Azobenzoleinheiten in das Tetraphenylporphyringerüst. Dabei sollten jeweils zwei Azobenzoleinheiten an den *ortho*-Positionen der *meso*-Phenylringe angebracht werden. Auf diese Weise wird zum einen der *meso*-Substituent gezwungen sich nahezu senkrecht zu der Ringebeane auszurichten und zum anderen reichen die Azobenzole weit genug über und unter die Porphyrinebene, um das reaktive Metallzentrum räumlich abzuschirmen. Die *meta*-Verknüpfung der Azobenzole zueinander verhindert eine elektronische Kopplung und ein damit verbundenes verändertes Schaltverhalten (s. Kapitel 6.4). Bestrahlt man den Katalysator mit UV-Licht geeigneter Wellenlänge, sollte eine Isomerisierung der Azobenzole von *Z*→*E* stattfinden. Diese Isomerisierung und die damit verbundene starke räumliche Veränderung der Azobenzolsubstituenten macht das katalytisch wirksame Zentrum für das Substrat zugänglich, so dass die Reaktion ablaufen kann.

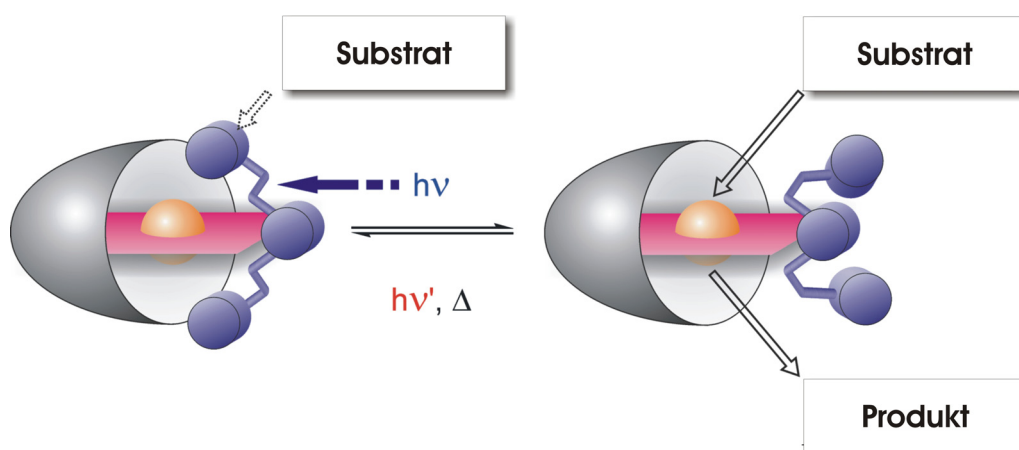
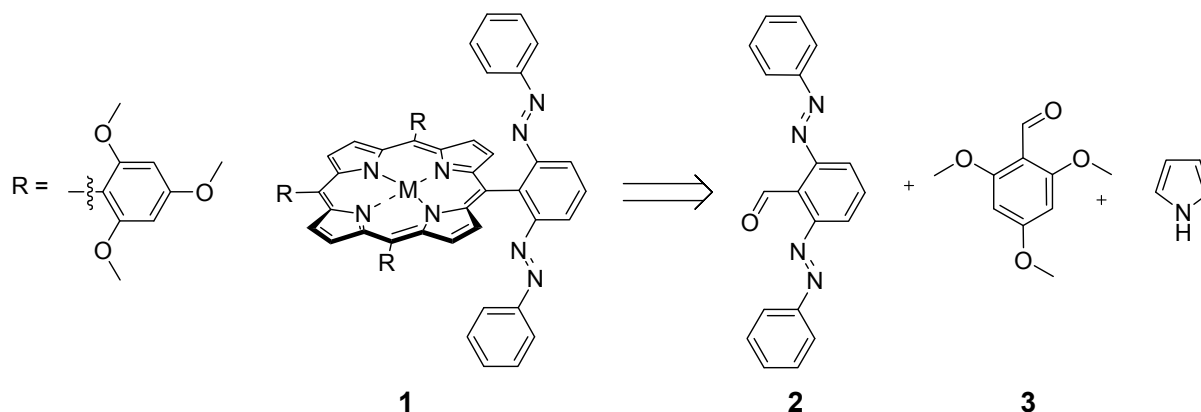


Abbildung 26: Konzept eines photoschaltbaren Metalloporphyrinkatalysators: Die Porphyrinebene ist durch sterisch anspruchsvolle Substituenten an drei Seiten abgeschirmt (grau dargestellt). An der vierten Seite werden über Photoschalter verknüpfte abschirmende Substituenten angebracht, welche durch Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge durch die Isomerisierung des Photoschalters und die damit verbundene starke räumliche Veränderung das katalytisch aktive Metallzentrum im Porphyrin für die Reaktion freigeben.

Im Idealfall befinden sich an allen vier *meso*-Positionen zwei schaltbare Einheiten, jeweils eine unter- und oberhalb der Porphyrinringebeane. Um jedoch die Synthese zu vereinfachen und die Anzahl der möglichen Schaltzustände zu minimieren, soll das Zielmolekül vorerst nur an einer *meso*-Position mit einer Bisazobenzoleinheit versehen werden. Die drei anderen *meso*-Positionen werden mit sterisch anspruchsvollen Platzhaltern, in diesem Fall Trimethoxyphenyleinheiten versehen. Diese großen Substituenten besitzen ebenfalls eine

abschirmende Funktion und haben zusätzlich den Vorteil, dass die Methoxygruppen bei Bedarf nachträglich in größere Substituenten überführt werden können. Aus der retrosynthetischen Analyse (Schema 11) wird deutlich, dass zum Aufbau des Porphyrins die Synthese eines Bis-azoaldehyds **2** nötig ist. Dieser soll im Anschluss mit dem Trimethoxybenzaldehyd **3** und Pyrrol zu dem gewünschten Porphyrin umgesetzt werden.



Schema 11: Retrosynthese des Bis-Azoporphyrins **1** durch Kondensation eines Bisazobenzaldehyds **2**, Trimethoxybenzaldehyd **3** und Pyrrol.

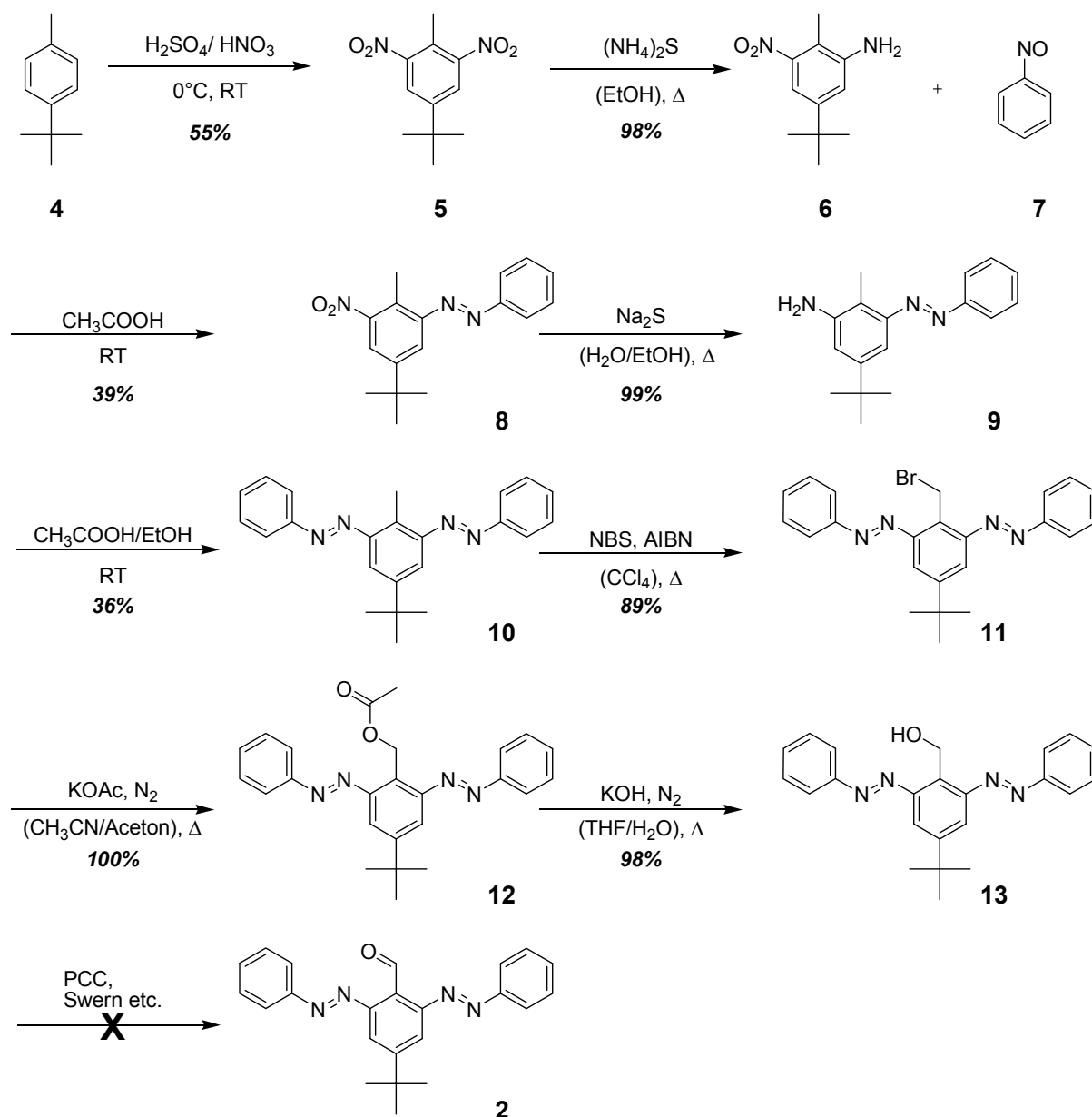
In der Literatur sind nur sehr wenige Azobenzolporphyrine beschrieben. Die existierenden Beispiele tragen die Azobenzoleinheiten entweder in *para*-Position<sup>[1, 2]</sup> oder sie sind über flexible Linker<sup>[3, 4]</sup> oder über die axiale Position miteinander verbunden.<sup>[5, 6]</sup> Die Autoren geben dabei kaum Informationen über die Isomerisierbarkeit der Azobenzole. Die wenigen vorhandenen Angaben sind zudem sehr widersprüchlich, so dass keine zuverlässigen Informationen über die Isomerisierung der Azobenzole zu erhalten sind.

## 4.2 Synthese des Azoporphyrins

### 4.2.1 Synthese des Bisazobenzaldehyds

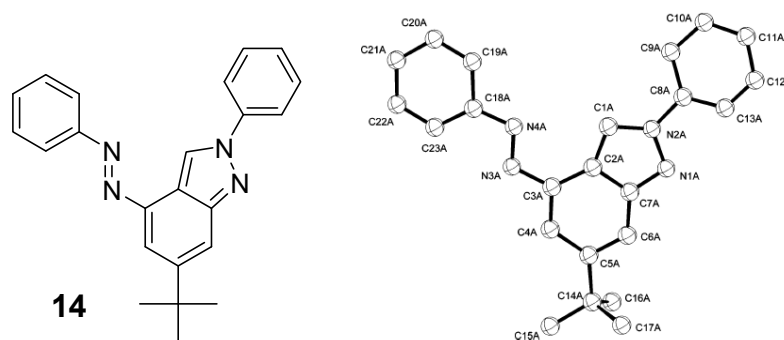
Erste Syntheseveruche eines symmetrischen Aufbaus des Bisazobenzols über z.B. ein 2,6-Diaminobenzol mit einem Aldehyd oder einem in den Aldehyd überführbaren Substituenten waren nicht erfolgreich, da u.a. eine zweifache Mills-Kupplung zur Einführung der Azobenzoleinheiten nicht möglich war.<sup>[7]</sup> Der daraufhin eingeschlagene nichtsymmetrische Syntheseweg schien vielversprechend (Schema 12). Ausgehend von *para-tert*-Butyltoluol **4** wurde zuerst zweifach nitriert, um anschließend selektiv eine Nitrogruppe in **5** zu dem entsprechenden Anilin **6** zu reduzieren. Durch eine Mills-Reaktion<sup>[8]</sup> mit Nitrosobenzol **7** wurde die erste Azobenzoleinheit in **8** aufgebaut. Da nun der elektronenschiebende Aminosubstituent durch eine elektronenziehende Phenylazogruppe ersetzt wurde, konnte unter ähnlichen Bedingungen, diesmal mit ethanolischer Natriumsulfidlösung, die zweite Nitrogruppe zum Amin **9** reduziert werden.<sup>[9]</sup> Eine weitere Mills-Kupplung führte zu dem

Aufbau der zweiten Azobenzoleinheit. Durch radikalische Bromierung an der benzyliischen Position von **10** wurde das Benzylbromid **11** hergestellt.

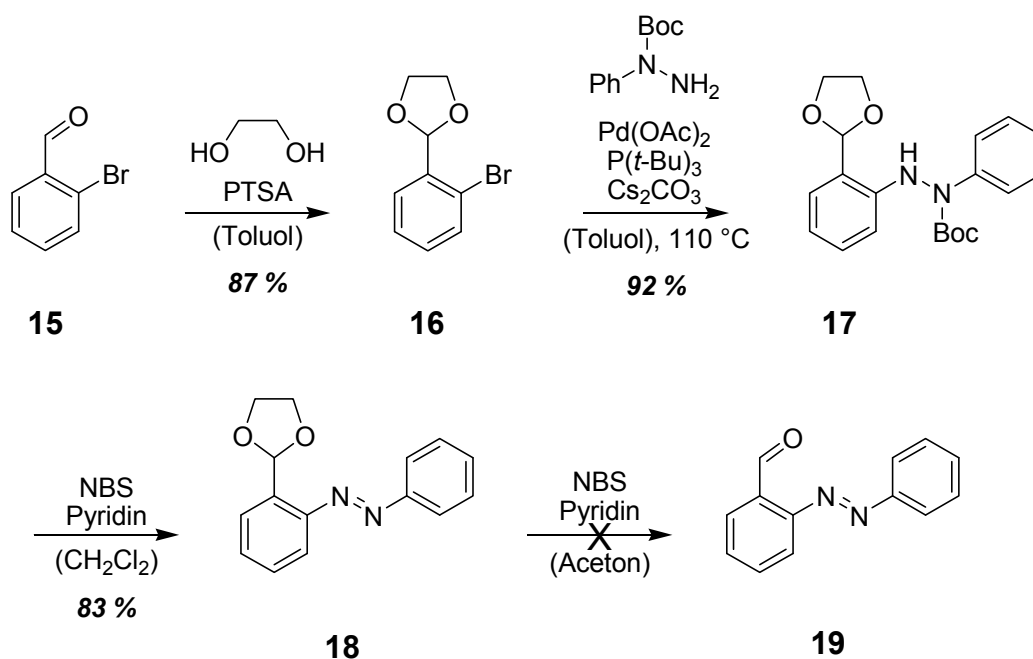


Schema 12: Unsymmetrischer Syntheseweg zum angestrebten Bisazobenzaldehyd **2**.

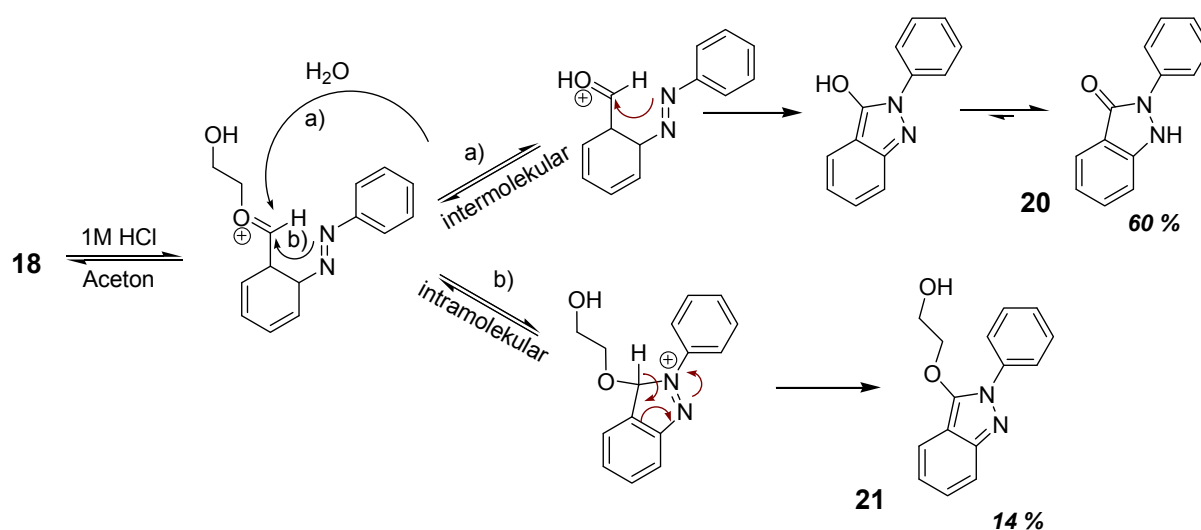
Acetylierung zu **12** und anschließende Verseifung mit KOH ergaben den gewünschten Benzylalkohol **13** in einer Gesamtausbeute von 7%.<sup>[7]</sup> Der gewünschte Benzaldehyd **2** konnte trotz Verwendung verschiedener Oxidationsmittel (PCC,  $\text{MnO}_2$ , Swern-Oxidation) weder aus dem Benzylbromid **11**, noch aus dem Benzylalkohol **13** erhalten werden. Bei dem Versuch direkt aus **11** durch Oxidation mit Kaliumperiodat<sup>[10]</sup> oder  $\text{NaHCO}_3/\text{DMSO}$ <sup>[11]</sup> den Aldehyd **2** zu gewinnen, wurden als Hauptprodukt rote nadelförmige Kristalle gewonnen. Die Auswertung des  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums der Verbindung belegten den Verlust der Symmetrie im Molekül.

Abbildung 27: Kristallstruktur des umgelagerten Produktes **14**.

Die röntgenographische Untersuchung der Kristalle zeigte die Bildung eines Indazolringes aus einer Azobenzoleinheit und dem vermeintlichen Aldehydkohlenstoff (Abbildung 27). Da alle verwendeten Oxidationen zum Aldehyd fehlgeschlagen waren, wurden Untersuchungen angestellt, ob es synthetisch überhaupt möglich ist, eine Aldehydgruppe in *ortho*-Position zu einer Azobenzoleinheit anzubringen, oder ob der nukleophile Angriff der Diazeneinheit am Carbonylkohlenstoff ein generelles Phänomen darstellt und somit der Zugang zu solchen Azoaldehyden nicht realisierbar ist. Die Untersuchungen wurden an einem stark vereinfachten Modellsystem durchgeführt (Schema 13). Als Vorläufer für den *ortho*-Diazenbenzaldehyd **19** diente in diesem Fall das entsprechende Azobenzolacetal **18**, welches aus dem Acetalgeschützten 2-Brombenzaldehyd **15** durch palladiumkatalysierte Kreuzkupplung und nachfolgender Oxidation mit NBS/Pyridin (s. Kapitel 1.1.2.2.2) hergestellt wurde.<sup>[7]</sup>

Schema 13: Synthese des Azobenzolacetals **18** ausgehend von dem geschützten *ortho*-Brombenzaldehyd **15**.

Beim Entschützen des Acetals **18** mit Hilfe von verdünnter Salzsäure, wurde der gewünschte Azobenzolaldehyd **19** nicht gebildet. Stattdessen entfärbte sich die orange Lösung innerhalb weniger Minuten. Es entstanden zwei farblose Substanzen, welche chromatographisch aufgereinigt und anhand von NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden. Wie sich herausstellte, gehören beide gewonnene Produkte **20** und **21** ebenfalls zu der Klasse der Indazole, welche auch schon bei der Oxidation des Bisazobenzols **11** gebildet wurden (Schema 14).



Schema 14: Angenommener Umlagerungsmechanismus zum Aufbau des Indazolgerüsts: Die Konkurrenz zwischen intramolekularer Zyklisierung und Hydrolyse des Acetals mit anschließendem Ringschluss führt zu der Bildung von zwei Produkten (**20** und **21**).

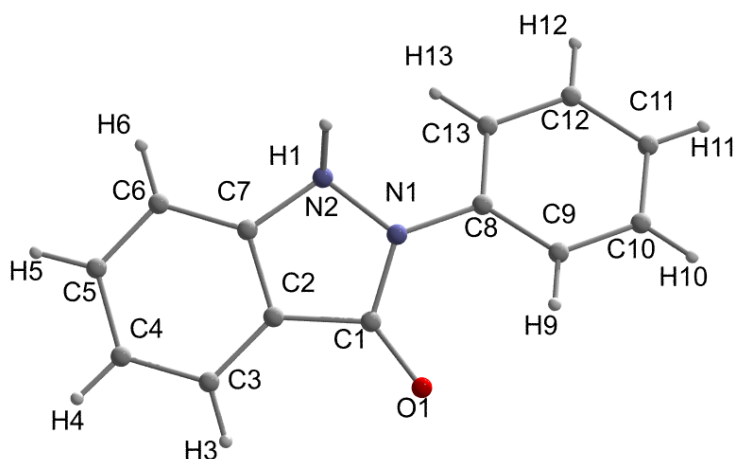


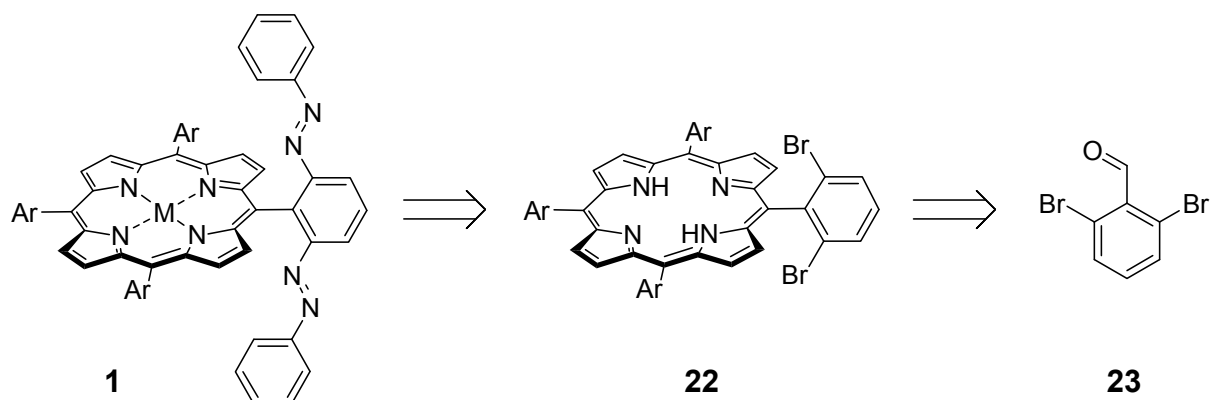
Abbildung 28: Die Kristallstruktur des Umlagerungsproduktes **20** zeigt die Bildung eines Indazols.



Anhand der entstandenen Produkte wird ersichtlich, dass die intramolekulare Zyklisierung (Produkt **20**) mit der Hydrolyse des Acetals und anschließender Umlagerung (Produkt **21**) konkurriert. Beide Ringschlüsse gehören zu der Klasse der favorisierten 5-*exo-trig* Zyklisierungen,<sup>[12]</sup> in denen das *in situ* generierte Oxoniumkation nukleophil durch ein N-Atom der Azogruppe angegriffen wird. Wie diese Ergebnisse zeigen, ist es nicht möglich einen benzylichen Aldehyd in *ortho*-Position zu einer Azobenzoleinheit zu erzeugen, da dieses unweigerlich zu einem Indazolring umlagert.

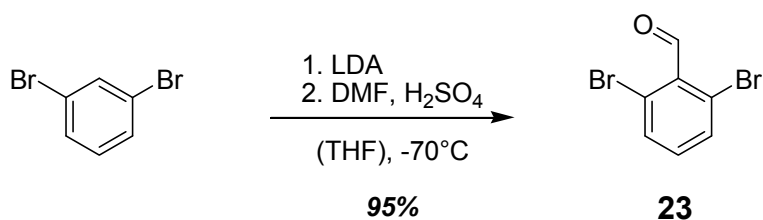
#### 4.2.2 Postfunktionalisierung des Porphyrins

Im letzten Kapitel wurde eindeutig gezeigt, dass es nicht möglich ist, den für die Synthese des Porphyrins aus den Aldehyden benötigten Bisazobenzaldehyd **2** herzustellen. Die daraufhin neu entwickelte Synthesestrategie bestand aus der Postfunktionalisierung eines geeigneten Dihalogenporphyrins **22** durch eine von Lim et al.<sup>[13]</sup> entwickelten Methode zum Aufbau von Azobenzolen (Schema 15).



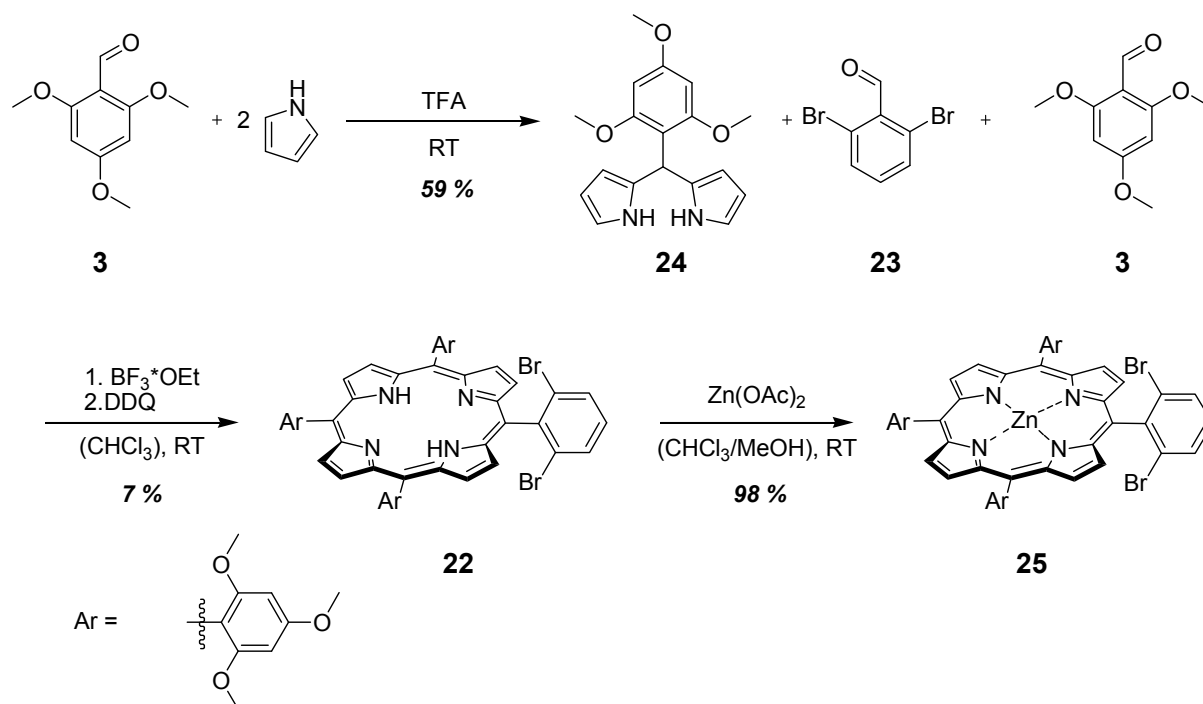
Schema 15: Retrosynthese zur Postfunktionalisierung am Porphyrin, Ar = 2,4,6-Triethoxybenzol.

Das dafür benötigte Porphyrin **22** trägt an drei der vier *meso*-Positionen die sterisch anspruchsvollen Aryleinheiten und an der vierten Position eine 2,6-Dibromphenylgruppe. Der für die Synthese benötigte 2,6-Dibrombenzaldehyd **23** wurde im Vorfeld ausgehend von 1,3-Dibrombenzol durch selektive Lithiierung zwischen den Bromsubstituenten mit LDA und anschließendem Quenchen dieser reaktiven Spezies mit DMF in 95% Ausbeute hergestellt (Schema 16).<sup>[14]</sup>



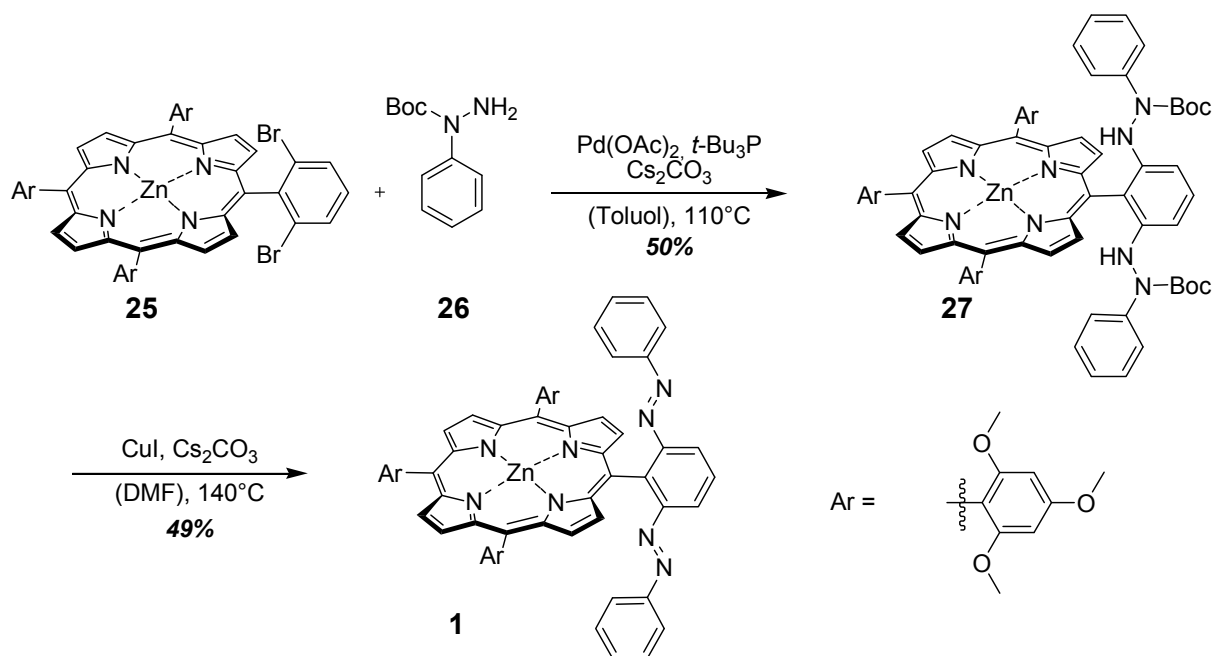
Schema 16: Synthese von 1,3-Dibrombenzaldehyd **23**.

Für eine erfolgreiche Synthese ist zu beachten, dass die LDA-Lösung nicht zu schnell zum Dibrombenzol gegeben wird und die Zugabe der Schwefelsäure bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  erfolgt. Als sterisch anspruchsvoller Arylsubstituent wurde Trimethoxyphenyl verwendet. Dieser hat neben den bereits in Kapitel 4.1 erwähnten Gründen den zusätzlichen Vorteil, dass durch die Methoxygruppen gezielt Polarität in das Molekül eingeführt und somit die Isolierung der bei der statistischen Synthese entstandenen Porphyrinisomere mittels einer Säulenchromatographie ermöglicht wurde. Um die Anzahl dieser Isomere so gering wie möglich zu halten, wurde ein schrittweiser Aufbau des Porphyrins durchgeführt. Bei der Synthese aus den Aldehyden sind fünf verschiedene Porphyrine möglich, bei dem Aufbau des Porphyrins aus einem Dipyrromethan nur noch drei. Dafür wurde zuerst durch Kondensation von 2,4,6-Trimethoxybenzaldehyd **24** und Pyrrol mit Trifluoressigsäure als Katalysator das entsprechende Dipyrromethan **25** hergestellt.<sup>[15]</sup>

Schema 17: Synthese des AB<sub>3</sub>-Porphyrins **22** und anschließende Einführung des Metallzentrums zu dem Metalloporphyrin **26**.

Im Anschluss wurden zwei Äquivalente des Dipyrromethans **24** mit jeweils einem Äquivalent **4** (A) und **23** (B) zu dem gewünschten A<sub>3</sub>B-Porphyrin in 7 % Ausbeute umgesetzt (Schema 17). *Meso*-Tetrakis-5,10,15,20-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-porphyrin (A<sub>4</sub>-Porphyrin) entstand als Hauptnebenprodukt, während 5,15-(2,6-Bibromphenyl)-10,20-(2,4,6-Trimethoxyphenyl)-porphyrin (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Porphyrin) nur in Spuren auftrat. Die drei Porphyrine wurden durch Säulenchromatographie voneinander getrennt. Der anschließende Aufbau der

Azobenzoleinheiten erfolgt durch die von Lim et al. entwickelte palladiumkatalysierte Reaktion von dem Dibromphenylsubstituenten mit *N*-phenyl-*N*-boc-hydrazin **26**.<sup>[13]</sup> Die abschließende Oxidation zu dem gewünschten Bisazoporphyrin unter milden Reaktionsbedingungen mit NBS und Pyridin in Methylenchlorid bei Raumtemperatur gelang nicht. Im Massenspektrum zeigten sich nur nichtoxidierte Produkte, welche teilweise Bromiert waren. Als nächstes wurde das Porphyrin der Oxidation mit CuI und Cäsiumcarbonat in DMF bei 140 °C unterworfen. Nach einer Reaktionszeit von 7 h wurde ein Produktgemisch bestehend aus drei Produkten isoliert. Diese wurden durch Säulenchromatographie getrennt. Als Produkte wurden das Ausgangsporphyrin, das teilweise oxidierte Produkt und das vollständig oxidierte Produkt, jeweils als Kupfer-II-porphyrine, erhalten. Da Kupfer (II) wegen seiner Größe sehr gut in das Porphyringerüst hineinpasst, kann es nur unter sehr drastischen Bedingungen, wie z.B. eine reduktive Demetallierung durch  $\text{NaBH}_4/\text{Cu}^{2+}$ , wieder von dort entfernt werden.<sup>[16]</sup> Um die Insertion von Kupfer bei der Oxidation zu verhindern, wurde wie in Schema 17 beschrieben schon vor der palladiumkatalysierten Kreuzkupplung mit dem Boc-geschützten Phenylhydrazin Zink in das Porphyrin eingebracht. Zink hat den Vorteil, dass es leicht durch Rühren von Zinkacetat mit dem Porphyrin bei Raumtemperatur in das Porphyringerüst insertiert, aber ebenfalls leicht durch Erwärmen mit etwas Säure wieder entfernt werden kann.



Schema 18: Postfunktionalisierung des A<sub>3</sub>B-Porphyrins **25** zu dem Zielmolekül **1**.

Der anschließende Aufbau der Azobenzoleinheiten erfolgte durch die von Lim et al. entwickelte palladiumkatalysierte Reaktion eines *N*-phenyl-*N*-boc-hydrazins **26** mit den

beiden Bromsubstituenten am Porphyrin **25**.<sup>[13]</sup> Das Phenylhydrazin **27** wurde vorher nach der von Wolter et al. entwickelten Methode aus Iodbenzol und Boc-Hydrazin unter Kupferkatalyse in 89% Ausbeute hergestellt.<sup>[17]</sup>

Die durch die Palladiumkupplung gebildeten Boc-geschützten Phenylhydrazine in **27** wurden mit Hilfe von CuI und Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zu dem angestrebten Azobenzolporphyrin **1** oxidiert.<sup>[18]</sup> Die Struktur wurde durch NMR-Spektroskopie (Abbildung 30) und Einkristallstrukturanalyse des Acetonitril-Komplexes bestätigt (Abbildung 29).

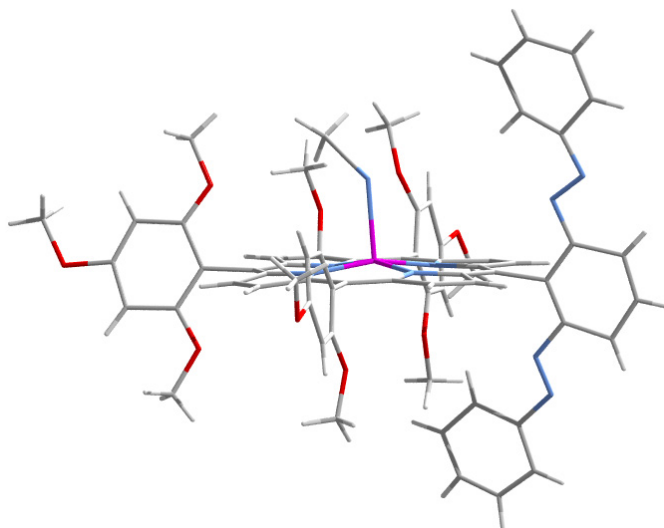


Abbildung 29: Einkristallstruktur von Azobenzolporphyrin **1** kristallisiert aus Acetonitril; Ein Acetonitrilmolekül koordiniert axial an das Zink und hebt dieses etwas aus der Ringebene heraus.

Aus der Kristallstruktur ist die erwartete, nahezu orthogonale Stellung, der *meso*-Substituenten zu der Ringebene ersichtlich (Abbildung 29). Ein Acetonitrilmolekül ist *N*-terminal an das zentrale Zinkatom gebunden, so dass dieses um 0.28 Å aus der Ringebene herausgehoben wird. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bestätigte die Struktur und zeigte gleichzeitig die Besonderheiten des Moleküls: Die endständigen Protonen (D + E) der Azobenzoleinheiten zeigen eine ungewöhnliche Verschiebung (~ 0.7 ppm) im Vergleich mit nicht-porphyringebundenen Modellschubstanzen (s. *meta*-Tetra *tert*-Butyl-bisazobenzol **80**). Zusätzlich ist der Einfluss der Azobenzoleinheiten auf die Pyrrol-Wasserstoffe am Porphyrinring durch die Aufspaltung in zwei Signale gut zu erkennen (H<sub>1</sub> und H<sub>2</sub> in Abbildung 30).

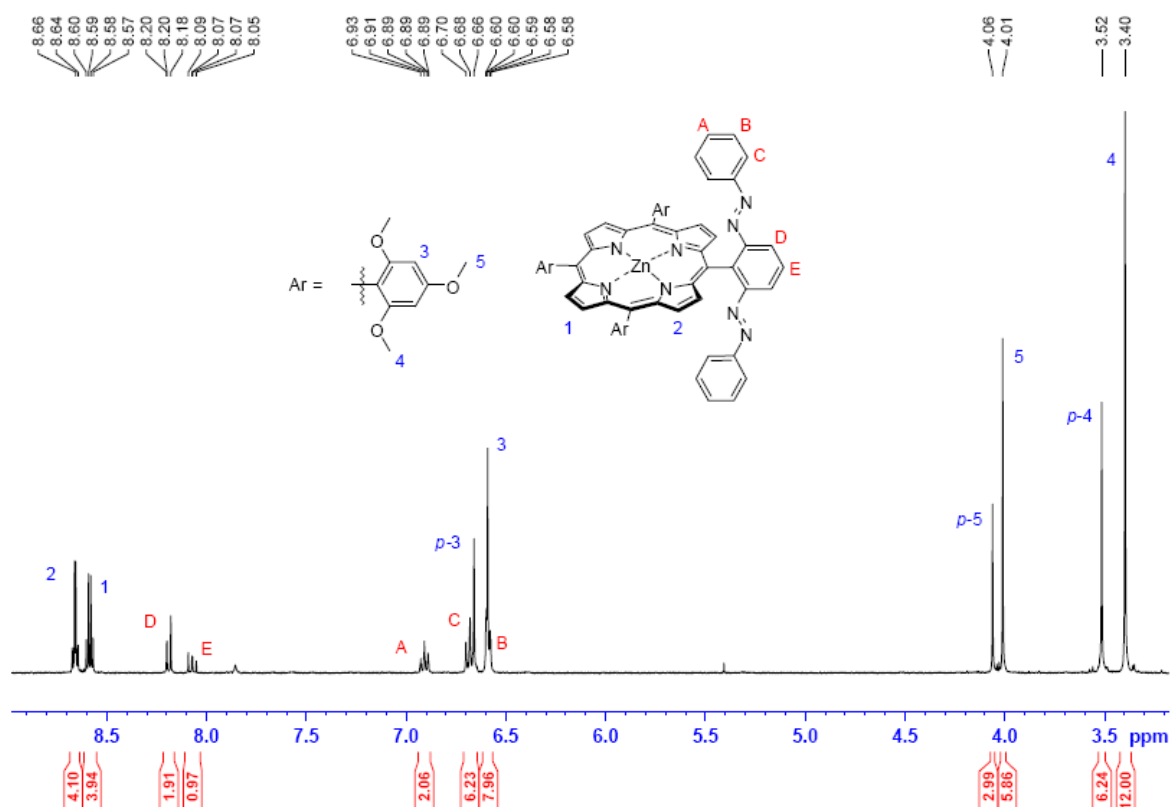


Abbildung 30: <sup>1</sup>H-NMR von Azoporphyrin **1** in CH<sub>3</sub>CN; deutlich ist der Einfluss der Azobenzoleinheiten auf die Pyrolwasserstoffe 1+2 und der Einfluss des Ringes auf die endständigen Protonen A der Azobenzole zu sehen.

#### 4.2.3 Spektroskopische Eigenschaften

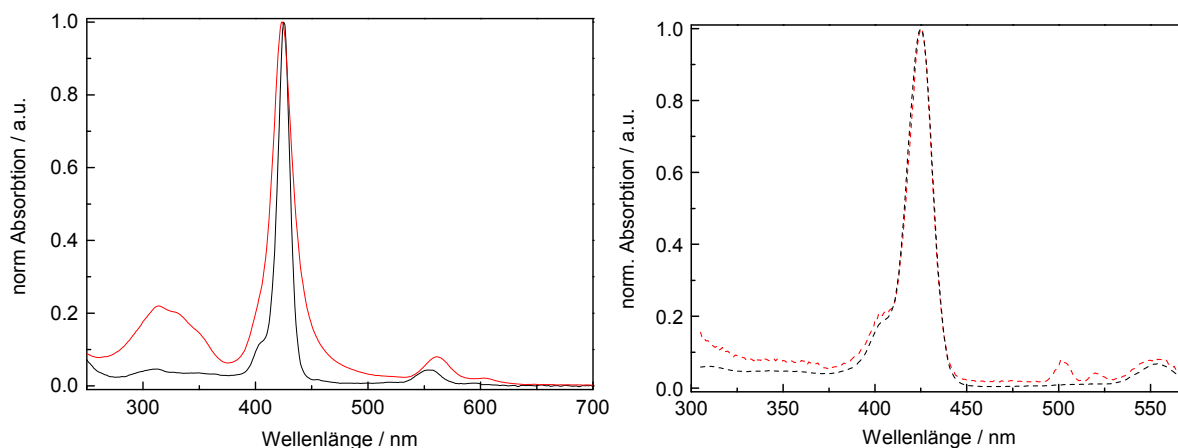


Abbildung 31: normierte UV/Vis-Spektren (links) und Anregungsspektren (rechts, gestrichelt,  $\lambda_{\text{em}} = 590 \text{ nm}$ ) von Azoporphyrin **1** (—,  $c = 6.01 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ) und Boc-Hydrazoporphyrin **27** (—,  $c = 6.7 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ ) in CH<sub>3</sub>CN bei 25 °C.

Das Absorptionsspektrum von **1** zeigt beide Chromophore durch gut separierte Banden. Vergleicht man dieses mit dem Spektrum des Hydrazoporphyrin **27** wird ersichtlich, dass die in der letzten Reaktion aufgebauten Azobenzolschalter selektiv bei 300 bis 350 nm angeregt

werden können (Abbildung 31). Alle Versuche der Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge führten jedoch zu keiner Änderung im UV/Vis-Spektrum und somit zu keiner Isomerisierung der Photoschalter. Auch Variationen des Lösungsmittels ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF), der Anregungswellenlänge (313 und 365 nm) oder der Konzentration ( $10^{-5}$  –  $10^{-7}\text{M}$ ) erbrachten keine sichtbaren Fortschritte im Hinblick auf die Isomerisierung der Azobenzole. Betrachtet man das Spektrum von **1** etwas genauer, fällt die ungewöhnliche Verbreiterung der Soret-Bande des Porphyrins (fwhm = 23 nm im Vergleich zu 13 nm für **27**) auf, was auf elektronische Wechselwirkungen im Grundzustand hindeutet. Um dieses außergewöhnliche Verhalten besser verstehen zu können, wurden Anregungs- und Fluoreszenzspektren von **1** und **27** aufgenommen. Aus dem Anregungsspektrum (Abbildung 31, rechts) ist zu sehen, dass die Azobenzoleinheiten einen großen Anteil an der Population des emittierenden Zustandes haben, was auf einen wirksamen Fluoreszenzresonanzenergietransfer (FRET) hindeutet. Die Voraussetzung für einen FRET sind innerhalb des Moleküls gegeben: Die Überlappung des Emissionsspektrums des Donors (D), in diesem Fall des Azobenzols, mit dem Absorptionsspektrum des Akzeptors, des Porphyrins, ist in Abbildung 32 zu sehen. Ein weiteres Kriterium stellt die räumliche Nähe der beiden Chromophore da.

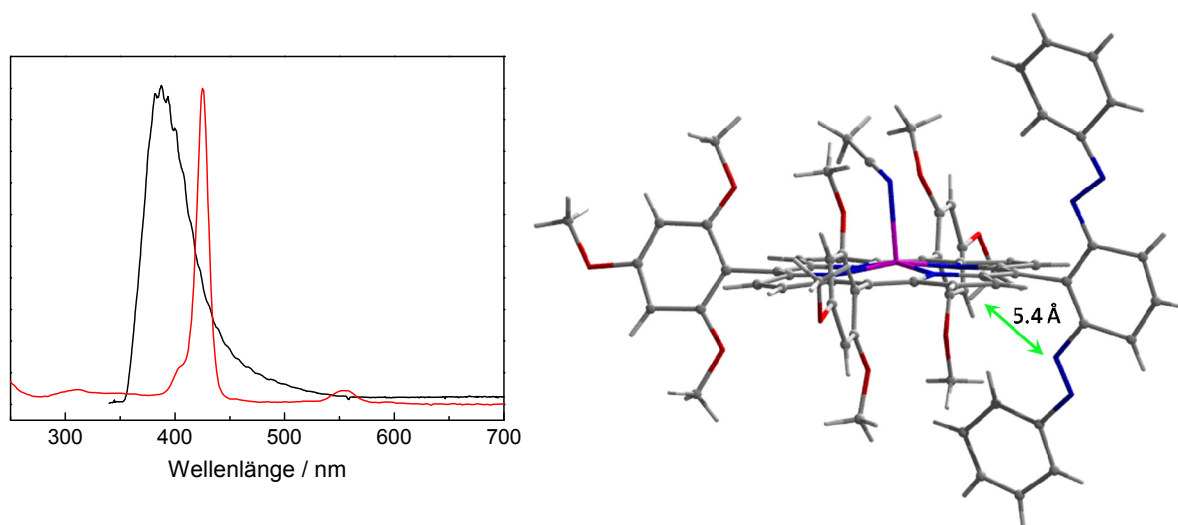


Abbildung 32: Überlappung des Fluoreszenzspektrums<sup>1</sup> von *E*-Azobenzol<sup>[19]</sup> (—) mit dem Absorptionsspektrum des Porphyrins (—) (links); Der Abstand zwischen der Azobenzoleinheit und dem Porphyrin beträgt im Kristall 5.4 Å.

Aus der Kristallstruktur lässt sich der Abstand zwischen dem Azobenzol und dem Porphyrin mit ~5.4 Å bestimmen (Abbildung 32, rechts). Um diese Annahme weiter zu festigen wurde

<sup>1</sup> Das Fluoreszenzspektrum wurde freundlicher Weise von T.Tahara vom RIKEN (Japan) zur Verfügung gestellt.

der Försterradius,<sup>[20]</sup> d.h. der Abstand in dem die strahlungsfreie Energieübertragung noch zu 50% effektiv abläuft, des Systems berechnet:

$$R_0 = \sqrt[6]{\frac{(0.5291 \kappa^2 J)}{(n^4 N_A)}} \quad (1)$$

$N_A$  ist die Avogadrokonstante,  $\kappa^2$  ist der Orientierungsfaktor,  $n$  ist der Brechungsindex des Lösungsmittels und  $J$  ist das Überlappungsintegral der Fluoreszenzintensität des Donors und dem molaren Extinktionskoeffizienten des Akzeptors normalisiert durch die Frequenz, ausgedrückt in Wellenzahlen. Die Berechnungen des Überlappungsintegrals ergaben  $J(\text{Azo} \rightarrow \text{Porph}) = 1.732 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^6$ . Daraus lässt sich mit der näherungsweisen Annahme einer zufälligen Orientierung der Chromophore d.h.  $\kappa^2 = 2/3$ , ein Försterradius in Acetonitril von  $R_0 = 5.61 \text{ nm}$  berechnen. Dieser ist 10mal größer, als die sich aus der Kristallstruktur ergebene Entfernung der beiden Chromophore. Die vorangegangenen Betrachtungen zeigen, dass alle Bedingungen für einen effizienten Fluoreszenzenergietransfer innerhalb des Azobenzolporphyrins **1** erfüllt sind und somit als Ursache für die nicht stattfindende Isomerisierung der Azobenzole verantwortlich gemacht werden kann. Das Azobenzol wird durch Licht mit einer Wellenlänge von 365 nm angeregt. Dabei handelt es sich um eine sogenannte  $\pi, \pi^*$ -Anregung, d.h. das Azobenzol wird aus dem elektronischen Grundzustand ( $S_0$ ) in den zweiten angeregten Zustand ( $S_2$ ) überführt. Anschließend relaxiert dieser  $S_2$  Zustand in den energetisch tiefergelegenen ersten angeregten Zustand. Von dort findet normalerweise die Isomerisierung zu dem Z-Azobenzol statt.<sup>[19, 21]</sup> In diesem Fall jedoch ist die Energie des ersten angeregten Zustandes ähnlich des  $S_1$  des Porphyrins und gibt die noch vorhandene Energie strahlungslos an den Porphyrinchromophor ab, bevor die Isomerisierung stattfinden kann.

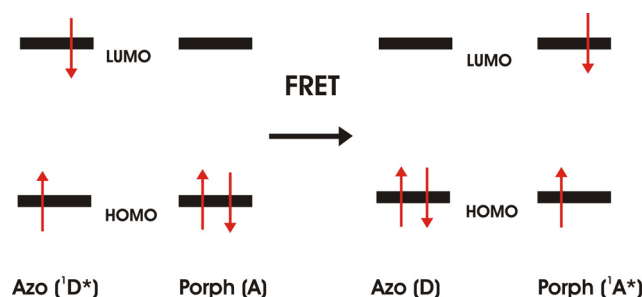


Abbildung 33: Schema der Deaktivierung des angeregten Singulettzustandes des Azobenzolporphyrins nach Anregung des Azobenzols durch einen FRET: Nach der Anregung des Azobenzols findet ein strahlungsloser Energietransfer von dem Azobenzolchromophor zu dem Porphyrinsystem statt.

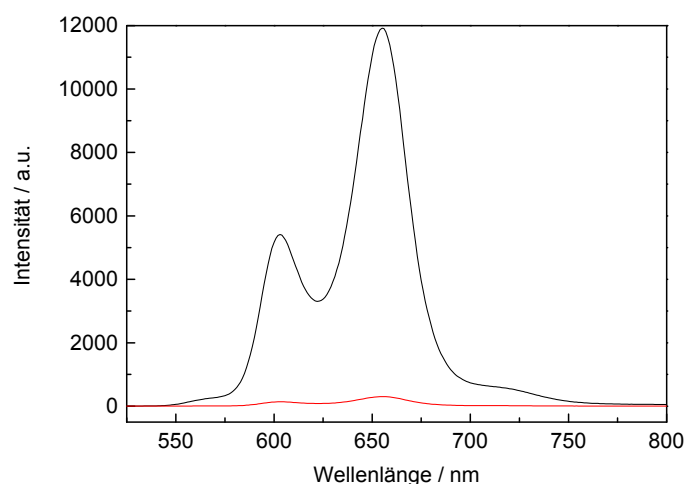


Abbildung 34: Normierte und korrigierte Fluoreszenzspektren von Azoporphyrin **1** (—) und Hydrazoporphyrin **27** (—) ( $\lambda_{\text{exc}} = 424 \text{ nm}$ ) bei  $25^\circ\text{C}$ .

Auch das Fluoreszenzspektrum zeigt im Vergleich der beiden Moleküle ein interessantes Phänomen: Während das Hydrazoporphyrin **27** eine Quantenausbeute ( $\Phi_f = 2 \times 10^{-3}$ ) typisch für Zinkporphyrine zeigt, ist die Fluoreszenz im Azobenzolporphyrin **1** zum größten Teil gequencht ( $\Phi_f = 6 \times 10^{-6}$ ) (Abbildung 34). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Anwesenheit der Azobenzoleinheiten, begünstigt durch den geringen Abstand zu dem Porphyrinchromophor zu einem effektiven Fluoreszenzquenching führt, sehr wahrscheinlich durch einen photoinduzierten Elektronentransfer (PET).

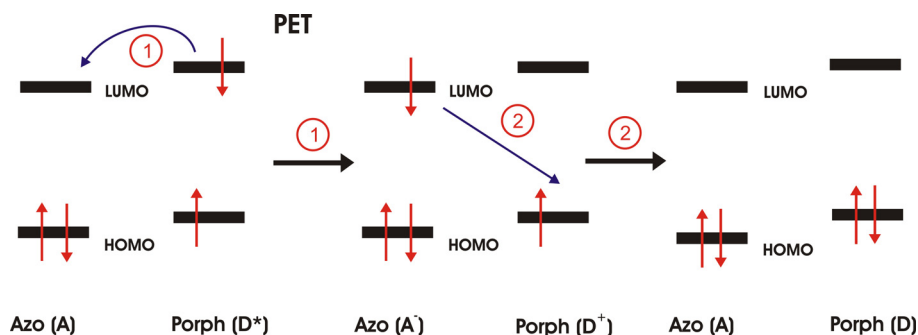


Abbildung 35: Darstellung des Mechanismus der Desaktivierung des Porphyrins durch einen photoinduzierten Elektronentransfer (PET) aus dem energetisch höher gelegenen LUMO des Porphyrins in das tiefer gelegene LUMO des Azoporphyrins und anschließende Rekombination in die Grundzustände.

Dabei wird entweder das angeregte Elektron aus dem LUMO des Porphyrins in das LUMO des sich im Grundzustand befindenden Azobenzols (A) übertragen und es entsteht ein Azobenzolanion ( $A^-$ ) und ein Porphyrinkation ( $D^+$ ). Die anschließende Rekombination überführt beide Chromophore wieder zurück in den Grundzustand (s. Abbildung 35).

Werden diese Übergänge innerhalb des Azobenzolporphyrins zusammengefasst, kann der Verlauf der Anregungsenergie in dem Molekül postuliert werden: Durch die Anregung bei



365 nm findet ein  $S_0 \rightarrow S_2$  Übergang statt. Dieser relaxiert in den  $S_1$ -Zustand, welcher anstatt zu isomerisieren einen FRET in den  $S_1$  des Porphyrins vollzieht. Das angeregte Porphyrin wiederum kehrt nicht durch Emission zurück in den Grundzustand, sondern geht einen photoinduzierten Elektronentransfer zum Azobenzol ein. Dies führt zu einem ladungsseparierten Zustand innerhalb des Moleküls. Durch die abschließende Rekombination der Ladungen gelangt das Azobenzolporphyrin **1** zurück in den energetischen Grundzustand. Ähnliche Eigenschaften wurden auch schon in verwandten Systemen beobachtet.<sup>[1, 2, 22, 23]</sup>

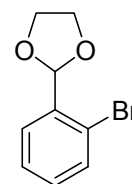
### 4.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die erfolgreiche Synthese eines *meso*-Phenylporphyrins mit *ortho*-ständigen Azobenzolen beschrieben. Diese war nur durch eine nachträgliche Funktionalisierung am Porphyrin möglich, da die Synthese eines *ortho*-Diazobenzolbenzaldehydes **2** zur direkten Porphyrinsynthese aufgrund eines Ringschlusses eines der Azobenzoleinheiten mit dem Carbonylkohlenstoff nicht möglich war. Das Auftreten eines effizienten FRETs vom Azobenzol zu dem Porphyrinchromophor gefolgt von einem photoinduzierten Elektronentransfer wird durch die räumliche Nähe der Chromophore und der spektralen Überlappung begünstigt. Eine erfolgreiche Isomerisierung wäre deshalb nur möglich, wenn es gelänge diese räumlich und elektronisch voneinander zu trennen. Dies würde jedoch zu Lasten der geometrischen Anordnung gehen und somit die sterische Blockierung erschweren.

## 4.4 Experimenteller Teil

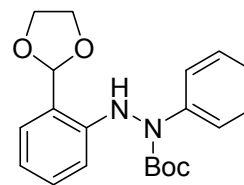
**General methods.** Solvents and starting materials were used as received. Toluene was distilled under an argon atmosphere over  $\text{NaAlEt}_4$  prior to use. All reactions were performed in an argon atmosphere. Column chromatography was carried out with 130 – 400 mesh silica gel. NMR spectra were recorded on a 400 MHz (100.6 MHz for  $^{13}\text{C}$ ) Bruker AV 400 or on a 300MHz (75.6 MHz for  $^{13}\text{C}$ ) Bruker DPX 300 spectrometer at 27 °C using residual protonated solvent signals as internal standard ( $^1\text{H}$ :  $\delta(\text{CHCl}_3) = 7.24$  ppm,  $\delta(\text{CH}_3\text{CN}) = 1.94$  ppm and  $^{13}\text{C}$ :  $\delta(\text{CHCl}_3) = 77.0$  ppm,  $\delta(\text{CH}_3\text{CN}) = 1.32$  ppm). Mass spectrometry was performed on Bruker-Esquire 3000 (ESI, Ionentrapp-MS, potential 4500V) or Bruker-Apex III (FTICR-MS, ESI-HRMS). UV-visible absorption spectra (concentrations:  $6.01 \cdot 10^{-6}$  M for **3** and  $6.7 \cdot 10^{-7}$  M for **2**) were recorded on a spectrophotometer equipped with a Peltier-thermostated cell holder at  $25 \pm 0.05$  °C. Emission spectra were measured using a Cary Eclipse fluorescence spectrophotometer equipped with a Peltier-thermostated cell holder at  $25 \pm 0.05$  °C. Slit widths were set to 5 nm (excitation) and 10 nm (emission) bandpass. Spectra were corrected for variations in photomultiplier response and lamp intensity over wavelength using correction curves generated on the instrument, followed by normalisation considering the optical density of the sample at the excitation wavelength. Samples were degassed with Ar for ca. 5 min. For quantum-yield determinations (concentrations:  $1.74 \cdot 10^{-6}$  M for **3** and  $6.7 \cdot 10^{-7}$  M for **2**) using quinine sulfate ( $4.99 \cdot 10^{-6}$  M in 2.0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) as standard, Melhuish's value<sup>[24]</sup> of  $\Phi_f = 0.546$  for 365 nm excitation was used and slit widths were set to 2.5 nm (excitation) and 5 nm (emission) bandpass. All solvents employed in optical spectroscopy were of spectrophotometric grade. Irradiation experiments were performed on degassed solutions (Ar for 5 min,  $10^{-5}$  ...  $10^{-7}$  M) of **3** in various solvents ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF) using a LOT-Oriel 1000 W medium-pressure xenon lamp (XBO) equipped with interference filters ( $\lambda_{\text{max T}} = 313$  nm @ 12% T, FWHM = 11 nm or  $\lambda_{\text{max T}} = 365$  nm @ 10% T, FWHM = 10 nm).

*2-(2-Bromophenyl)-1,3-dioxolan* **16**.<sup>[25]</sup> In a one-necked flask, 5 g (27 mmol) of 2-bromo-benzaldehyde, 1.8 mL (32.1 mmol) of ethylene glycol, and 55 mg (0.27 mmol) *p*-toluene-sulfonic acid were dissolved in 10 mL of toluene and refluxed over night using a Dean-Stark apparatus. Subsequently, the solvent was evaporated and the product distilled under reduced pressure (110 °C) to yield 5.38 g of a colorless liquid.  $R_f$  (Hex/EA 3/1) = 0.4. Characterization data are in agreement with the literature.<sup>[26]</sup>



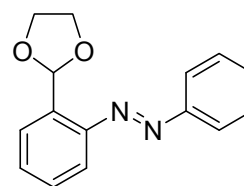
*N*-tert-butoxycarbonyl-*N*'-[(1,3-dioxolan-2-yl)phenyl]-*N*-

phenylhydrazine **17**. In a sealed tube 0.63 mL (5 mmol) of 2-(2-bromophenyl)-1,3-dioxolan **16**, 1.183g (5.7 mmol) of *N*-tert-butoxycarbonyl-*N*-phenylhydrazine, 58 mg (0.25 mmol) of palladium



(II) acetate, 0.062 g (0.3mmol) of tri-*tert*-butylphosphine, 2.46 g (7.5 mmol) of Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, and 30 mL of toluene were mixed in a nitrogen atmosphere. The reaction mixture was stirred for 30 min at room temperature and then heated at 110 °C for 14 h. The solid was filtered through celite and the solvent evaporated. The solvent was evaporated and the residue was recrystallized from hexane to yield 1.64 g (92 % yield) of the product as brown crystals. *R*<sub>f</sub> (Hex/EA 3/1) = 0.4. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 400 MHz): δ (ppm) = 7.65 (s, 1H, Ar-*H*), 7.57 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, Ar-*H*), 7.33 (m, 3H, Ar-*H*), 7.22 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, Ar-*H*), 7.13 (tt, 1H, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz, Ar-*H*), 6.83 (m, 2H, Ar-*H*), 5.79 (s, 1H, CH), 4.07 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.38 (s, 9H, t-Bu-*H*). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 100.6 MHz): δ (ppm) = 154.74, 147.54, 143.97, 130.95, 129.31, 128.62, 125.50, 123.34, 122.30, 120.32, 112.67, 103.76, 82.46, 65.76, 28.3. MS (EI, 110 °C) *m/z* = 356 (M<sup>+</sup>), 300, 255, 93.

2-(2-Phenylazo)phenyl-1,3-dioxolan **18**. In a nitrogen atmosphere, 47 mg (0.133 mmol) of *N*-tert-butoxycarbonyl-*N*'-[(1,3-dioxolan-2-yl)phenyl]-*N*-phenylhydrazine **17** was dissolved in 2.5 mL of dry dichloromethane. Then a solution of 0.013 mL of pyridine and 28 mg

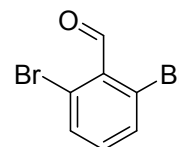


NBS in 2.5 mL of dichloromethane was added. The color immediately changed to orange. The solution was stirred at room temperature for another 2 h and the solvent was evaporated. After purification by column chromatography (silica gel, Hex/EA 8/1) 43 mg (83 %) of an orange oil was isolated. *R*<sub>f</sub> (Hex/EA 5/1) = 0.16. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 400 MHz): δ (ppm) = 7.69 (m, 2H, Ar-*H*), 7.56 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, Ar-*H*), 7.43 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, Ar-*H*), 7.34 (m, 5H, Ar-*H*), 6.55 (s, 1H, CH), 3.85 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 100.6MHz): δ (ppm)= 153.7, 151.1, 137.5, 132.4, 132.2, 130.75, 130.3, 127.8, 123.7, 115.7, 100.0, 66.3. MS (EI, 254 °C) *m/z* = 254 (M<sup>+</sup>), 181, 105. HRMS (ESI pos.): 277.094773, (calculated 277.09475 for C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Na). GC: 98.8 % peak area.

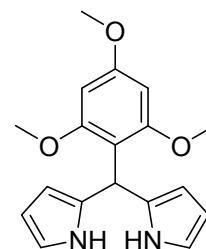
*Acetal hydrolysis*: In a one-necked flask, 123 mg (0.49 mmol) of 2-(2-phenylazo)phenyl-1,3-dioxolan **18** were dissolved in 2 mL of acetone and 0.98 mL of 1M HCl were added. The solution was stirred at room temperature for 75 min during which time the orange color completely disappeared. The mixture was diluted with ethyl acetate and washed with sat. NaHCO<sub>3</sub> solution, dried over MgSO<sub>4</sub>, and the solvent was evaporated. Both products were

separated by preparative HPLC (MeOH/H<sub>2</sub>O, 55/45) prior to characterization. *2-Phenyl-1,2-dihydro-indazol-3-one* **20** (60 % isolated yield).<sup>[27]</sup> *R<sub>f</sub>* (Hex/EA, 1/1) = 0.38. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.91 (m, 2H, Ar-H), 7.78 (dt, 1H, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, Ar-H), 7.61 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, Ar-H), 7.49 (m, 2H, Ar-H), 7.37 (dt, 1H, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 0.8 Hz, Ar-H), 7.25 (m, 2H, Ar-H). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 161.9, 148.1, 138.9, 133.5, 130.0, 126.0, 124.4, 123.57, 120.0, 113.8. MS (EI, 130 °C) *m/z* = 210 (*M*<sup>+</sup>), 181, 104, 77. IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 676 (arom, m), 747 (arom, s), 1360 (s, C=C), 1501 (s, C=C), 1654 (s, C=O), 3111 (NH, m). HRMS: 233.068210 (calculated 233.068530 for C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>1</sub>Na). *2-Phenyl-3-(2'-hydroxyethyl-1'-yl)-2H-indazole* **21** (14 % isolated yield). <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>Cl, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.78 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, Ar-H), 7.63 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, Ar-H), 7.57 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, Ar-H), 7.45 (m, 2H, Ar-H), 7.37 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, Ar-H), 7.23 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, Ar-H), 6.95 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, Ar-H), 4.50 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 4.3 Hz, CH<sub>2</sub>), 3.88 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 4.4 Hz, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz):  $\delta$  (ppm) = 147.8145.6, 138.4, 129.1, 128.1, 127.2, 124.1, 120.7, 119.3, 117.9, 108.5, 77.3, 77.0, 76.7, 75.6, 61.3. MS (EI) *m/z* = 254 (*M*<sup>+</sup>), 210, 181, 104, 77. HRMS: 277.094841 (calculated 277.094749 for C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Na).

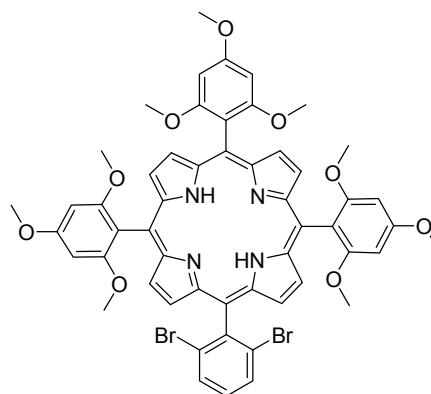
*2,6-Dibromobenzaldehyde* **23**. **23** was synthesized from 1,3-Dibromobenzene as described by Lulinski et al.<sup>[14]</sup>



*2,4,6-Trimethoxyphenyldipyrromethane* **24**. **24** was synthesized from 2,4,6-Trimethoxybenzaldehyde and pyrrole as described by Milaneso et al.<sup>[28]</sup>



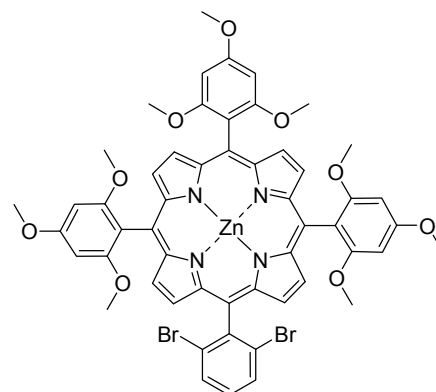
*5-(2,6-Dibromophenyl)-10,15,20-(2,4,6-trimethoxyphenyl)porphyrin* **22**. Under an argon atmosphere, a flask was charged with 577 mg (2.94 mmol) of 2,4,6-trimethoxybenzaldehyde **3**, 776 mg (2.94 mmol) of 2,6-dibromobenzaldehyde **23**, and 1.84 g (5.88 mmol) of 2,4,6-trimethoxyphenyldipyrromethane **24** dissolved in 577 mL of chloroform and argon was passed through the solution for 10 min. Subsequently, 0.25 mL (1.94 mmol) of BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> were added and the solution



was stirred at room temperature for 1 h. Then, 2 g (8.82 mmol) of DDQ were added and the reaction mixture was stirred over night. The solvent was removed under reduced pressure. Purification by column chromatography (silica gel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{ vol\% EA in } \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) gave 141 mg of the product as a dark purple solid (5 %).  $R_f$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EA}$ , 50/1) = 0.46;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 27 °C):  $\delta(\text{ppm})$  = 8.74 (d, 2 H,  $^3J$  = 4.5 Hz), 8.71 (s, 4 H, pyrrole-*H*), 8.50 (d, 2 H,  $^3J$  = 4.5 Hz, pyrrole-*H*), 7.96 (d, 2 H,  $^3J$  = 8.1 Hz, Ph-*m-H*), 7.45 (t, 1 H,  $^3J$  = 8.1 Hz, Ph-*p-H*), 6.54 (s, 6 H, Ph-3,5-*H*), 4.07 (s, 9 H, Ph- $\text{OCH}_3$ ), 3.46 (s, 18H, Ph- $\text{OCH}_3$ ), -2.53 (s, 2H, N-*H*); MS (ESI):  $m/z$  = 1040 ( $\text{M}^+\text{H}^+$ ); HRMS (ESI):  $m/z$  = 1041.169917 (calculated 1041.170459 for  $\text{C}_{53}\text{H}_{47}\text{N}_4\text{O}_9\text{Br}_2$ ).

**Zinc**                      5-(2,6-dibromophenyl)-10,15,20-(2,4,6-

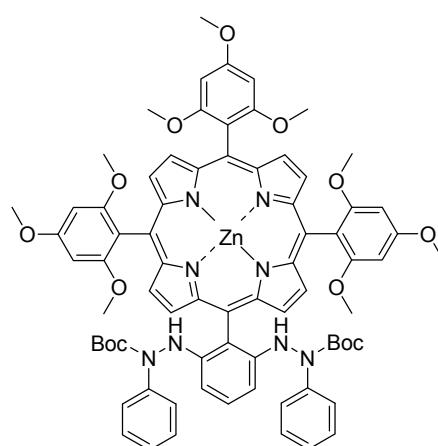
trimethoxyphenyl)porphyrin **25**. A flask was charged with 152 mg (0.150 mmol) of **22** dissolved in 80 mL of chloroform/methanol (1:1). Then, 167 mg (0.75 mmol) of zinc acetate dihydrate was added and the solution was stirred at 50 °C over night, during which time a color change from wine red to pink was observed. The solvent was evaporated. The solution was washed with aq.



$\text{NaHCO}_3$  and water, dried over  $\text{MgSO}_4$ , and the solvent was removed *in vacuo* to yield 159 mg of a dark pink solid (95 %).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 27 °C):  $\delta(\text{ppm})$  = 8.78 (broad s, 6 H, pyrrole-*H*), 8.57 (broad s, 2 H, pyrrole-*H*), 7.98 (broad s, 2 H, 3,5-Ph-*H*), 7.43 (t, 1 H,  $^3J$  = 8 Hz, 4-Ph-*H*), 6.56 (broad s, 6 H, 3,5-Ph-*H*), 4.08 (s, 9 H, 4-Ph- $\text{OCH}_3$ ), 3.50 (broad s, 18 H, 2,6-Ph- $\text{OCH}_3$ ); MS (ESI):  $m/z$  = 1103 ( $\text{M}^+\text{H}^+$ ), 1125 ( $\text{M}^+\text{Na}^+$ ), 1145 ( $\text{M}^+\text{K}^+$ ); HRMS (ESI):  $m/z$  = 1103.08360 (calculated 1103.083951 for  $\text{C}_{53}\text{H}_{45}\text{N}_4\text{O}_9\text{ZnBr}_2$ ).

**Zinc**                      5-(2,6-bis(*N*-tert-butoxycarbonyl-*N'*-

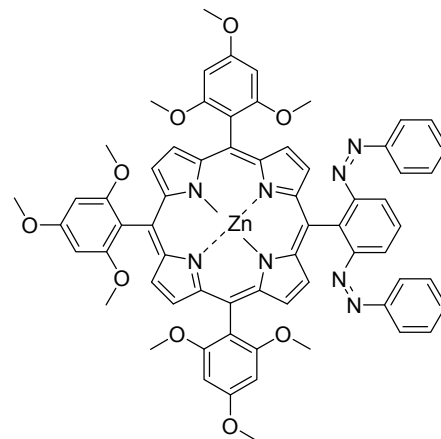
phenylhydrazino)phenyl)-10,15,20-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-porphyrin **27**. Under an argon atmosphere, a sealed tube was charged with 105 mg (0.095 mmol) of **25**, 75 mg (0.38 mmol) of 1-*tert*-butoxycarbonyl-1-phenylhydrazine **23**, 23 mg (0.114 mmol) of  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 186 mg (0.57 mmol) of  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , 0.23 mL (0.114 mmol) of tri-*tert*-butylphosphine solution (1 g in 10 mL toluene), and 4.5 mL of toluene. The mixture was stirred at room temperature for 30 min and was then heated up to 110 °C for 5 h. After short filtration



over celite, using  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  as the eluent, column chromatography (silica gel, hexane/THF = 2/1) afforded 60 mg of the product as a purple solid (50 %).  $R_f$  (THF/Hex, 2/1) = 0.56;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 27 °C):  $\delta(\text{ppm})$  = 8.94 (s, 2 H, pyrrole-*H*), 8.82 (s, 6 H, pyrrole-*H*), 7.45 (t, 1 H,  $^3J$  = 8.2 Hz, *p*-Ph-*H*), 7.23 (d, 4 H, Ph-*H*), 7.03 (t, 4 H,  $^3J$  = 8.2 Hz, Ph-*H*), 6.85 (t, 2 H,  $^3J$  = 7.2 Hz, Ph-*H*), 6.71 (d, 2 H,  $^3J$  = 8.2 Hz, *m*-Ph-*H*), 6.55 (s, 2 H, Ph-*H*), 6.58 (s, 4 H, Ph-*H*), 4.11 (s, 6 H, Ph- $\text{OCH}_3$ ), 4.08 (s, 3 H, Ph- $\text{OCH}_3$ ), 3.49 (s, 12 H, Ph- $\text{OCH}_3$ ), 3.47 (s, 6 H, Ph- $\text{OCH}_3$ ), 1.29 (s, 18 H, Boc-*H*); MS (ESI):  $m/z$  = 1358 ( $\text{M}^+\text{H}^+$ ), 1357 ( $\text{M}^+\text{Na}^+$ ); HRMS (ESI):  $m/z$  = 1387.455675 (calculated 1381.455896 for  $\text{C}_{75}\text{H}_{74}\text{N}_8\text{O}_{13}\text{NaZn}$ ).

**Zinc**      5-(2,6-bis(phenylazo)phenyl)-10,15,20-(2,4,6-trimethoxyphenyl)porphyrin **1**. Under an argon

atmosphere, a flame-dried Schlenk tube was charged with 21 mg (0.016 mmol) of **27**, 27 mg (0.13 mmol) of CuI, 44 mg (0.13 mmol) of  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , and 0.25 mL of dry DMF. The reaction mixture was heated at 140 °C for 4.5 h. Column chromatography (silica gel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EA}$  = 50/1) provided 9 mg of the product as purple solid (49 %).  $R_f$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EA}$ , 20/1) = 0.54;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 27 °C):  $\delta(\text{ppm})$  = 8.64 (m, 4 H, Py-*H*) 8.58 (m, 4 H, Py-*H*), 8.20 (d, 2 H,  $^3J$  = 8 Hz, Ph-*H*), 8.07 (t, 1 H,  $^3J$  = 7.4 Hz, Ph-*H*), 6.91 (t, 2 H,  $^3J$  = 7.3 Hz, Ph-*H*), 6.68 (m, 6 H, Ph-*H*), 6.59 (m, 8 H, Ph-*H*), 4.06 (s, 3 H, *p*- $\text{OCH}_3$ ), 4.01 (s, 6 H, *o*- $\text{OCH}_3$ ), 3.52 (s, 6 H, *p*- $\text{OCH}_3$ ), 3.40 (s, 12 H, *o*- $\text{OCH}_3$ ); MS (ESI):  $m/z$  = 1154 ( $\text{M}^+\text{H}^+$ ), 1154 ( $\text{M}^+\text{Na}^+$ ). HRMS (ESI):  $m/z$  = 1155.337316 (calculated 1155.337797 for  $\text{C}_{65}\text{H}_{55}\text{N}_8\text{O}_9\text{Zn}$ ).



**Crystal Structure Determination.** Crystals of **1** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) were grown by the hanging drop method from a 5  $\mu\text{L}$  drop of saturated solution suspended on a glass microscope cover slip sealed by silicon grease in a position above 4 mL of acetonitrile contained in a 10 mL sample vial (reservoir). Crystals of **3**( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) are shown in. The crystal chosen for investigation (largest in Figure 1) was transferred to the diffractometer in a small amount of the crystallizing solution using a 0.2 mm diameter nylon loop and immediately cooled to 100 K by a stream of cold nitrogen gas. Due to its very small size ( $0.01 \times 0.05 \times 0.19 \text{ mm}^3$ ) the crystal only scattered with a significant signal to noise ratio to  $\theta_{\text{max}} = 35.2^\circ$  despite being irradiated by X-rays from a rotating anode equipped with mirror optics (Montel) running at 50 kV and 65 mA. In order to increase the signal to noise ratio for the diffraction intensities a data collection strategy involving multiple omega scans at different phi values and constant chi

was employed. The resulting high redundancy intensity data were averaged using the program SADABS (Sheldrick/Bruker-AXS, 2005).  $R_{\text{int}} = \Sigma |F_o^2 - F_o^2(\text{mean})| / \Sigma [F_o^2]$ ,  $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$  and  $wR_2 = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$ .

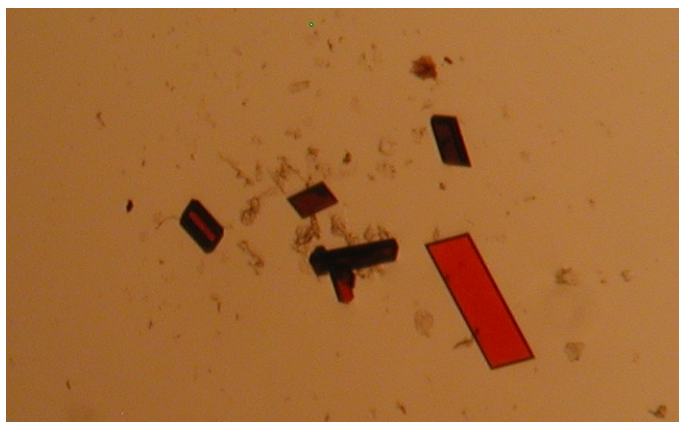


Figure 1: Crystal of **3**(CH<sub>3</sub>CN) in the hanging drop, viewed under crossed polarizing filters.

A second crystal [**1'**(CH<sub>3</sub>CN)] was grown from a drop (5  $\mu$ L) of saturated solution in acetonitrile suspended on a glass microscope slide above 4 mL of cyclohexane contained in a 10 mL sample vial. The crystal of **1'**(CH<sub>3</sub>CN) was smaller than that of **1** (CH<sub>3</sub>CN). The data collection strategy was similar to that chosen for **1** (CH<sub>3</sub>CN). In contrast to **1**(CH<sub>3</sub>CN), which only contains solute CH<sub>3</sub>CN, **1'**(CH<sub>3</sub>CN) contains both solute acetonitrile and solute cyclohexane.

*Crystal data for 1(CH<sub>3</sub>CN):* [C<sub>67</sub>H<sub>57</sub>N<sub>9</sub>O<sub>9</sub>Zn]·2.25[C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N], from acetonitrile,  $M_r = 1289.96$ , red plate, crystal size: 0.01×0.05×0.19 mm<sup>3</sup>;  $a = 16.481(2)$ ,  $b = 27.466(4)$ ,  $c = 14.888(2)$  Å,  $\beta = 103.509(6)^\circ$ ,  $U = 6553(2)$  Å<sup>3</sup>,  $T = 100$  K, monoclinic, space group  $P2_1/c$  (No. 14),  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calcd}} = 1.31$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 2694$ , Bruker-AXS X8 Proteum diffractometer,  $\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 1.54178$  Å,  $\mu = 1.07$  mm<sup>-1</sup>, 19323 measured and 2746 independent reflections ( $R_{\text{int}} = 0.14$ ), 1609 with  $I > 2\sigma(I)$ ,  $\theta_{\text{max}} = 35.2^\circ$ ,  $T_{\text{min}} = 0.669$ ,  $T_{\text{max}} = 1.0$ , direct methods (*SHELXS-97*) and least-squares refinement (*SHELXL-97*) on  $F_o^2$ , both programs from G. Sheldrick, University of Göttingen, 1997. All atoms except for the zinc atom were refined with isotropic atomic displacement parameters. One of the methyl groups is disordered (0.666:0.333) and one of the solute acetonitrile molecules occurs with 0.25 occupancy and crystallizes about a center of symmetry. Chebyshev type weights, 391 parameters, H atoms riding,  $R_1 = 0.0953$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.2852$  (all data),  $\Delta\rho_{\text{max/min}} = 0.449/-0.359$  eÅ<sup>-3</sup>.

*Crystal data for 1'(CH<sub>3</sub>CN):* [C<sub>67</sub>H<sub>57</sub>N<sub>9</sub>O<sub>9</sub>Zn]·[C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N]·0.375[C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>], from acetonitrile/cyclohexane,  $M_r = 1270.20$ , red prism, crystal size: 0.008×0.04×0.09 mm<sup>3</sup>;  $a = 16.309(6)$ ,  $b =$

27.610(1),  $c = 15.201(5)$  Å,  $\beta = 103.28(1)^\circ$ ,  $U = 6661(4)$  Å<sup>3</sup>,  $T = 100$  K, monoclinic, space group  $P2_1/c$  (No. 14),  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calcd}} = 1.27$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 2656$ , Bruker-AXS X8 Proteum diffractometer,  $\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 1.54178$  Å,  $\mu = 1.03$  mm<sup>-1</sup>, 21017 measured and 2854 independent reflections ( $R_{\text{int}} = 0.12$ ), 1601 with  $I > 2\sigma(I)$ ,  $\theta_{\text{max}} = 35.8^\circ$ ,  $T_{\text{min}} = 0.830$ ,  $T_{\text{max}} = 1.0$ , direct methods (*SHELXS-97*) and least-squares refinement (*SHELXL-97*) on  $F_o^2$ , both programs from G. Sheldrick, University of Göttingen, 1997. All atoms except for zinc were refined with isotropic atomic displacement parameters. Two of the methyl groups are disordered (0.50:0.50 and 0.75:0.25) and the cyclohexane solute is disordered about a center of symmetry. The C atoms of the disordered cyclohexane solute molecule were included in the refinement with occupancies of 0.25. Chebyshev type weights, 409 parameters, H atoms riding,  $R_1 = 0.1004$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.3119$  (all data),  $\Delta\rho_{\text{max/min}} = 0.379/-0.370$  eÅ<sup>-3</sup>.



## 4.5 Literaturverzeichnis

- [1] H. K. Hombrecher, K. Luedtke, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 9489-9494.
- [2] M. Autret, M. Le Plouzennec, C. Moinet, G. Simonneaux, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1169-1170.
- [3] K. H. Neumann, F. Voegtle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 520-522.
- [4] T. Yamamura, A. Momotake, T. Arai, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 9219-9223.
- [5] D. R. Reddy, B. G. Maiya, *Chem. Commun.* **2001**, 117-118.
- [6] D. R. Reddy, B. G. Maiya, *J. Phys. Chem.* **2003**, *107*, 6326-6333.
- [7] M. V. Peters, R. S. Stoll, R. Goddard, G. Buth, S. Hecht, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7840-7845.
- [8] C. Mills, *J. Chem. Soc., Trans.* **1895**, *67*, 925-933.
- [9] P. Ruggli, W. Wüst, *Helv. Chim. Acta* **1945**, *28*, 781-791.
- [10] S. Das, A. K. Panigrahi, G. C. Maikap, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1375-1377.
- [11] J. F. Resek, S. Bhattacharya, H. G. Khorana, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7598-7601.
- [12] J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 734-736.
- [13] Y.-K. Lim, K.-S. Lee, C.-G. Cho, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 979-982.
- [14] S. Lulinski, J. Serwatowski, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5384-5387.
- [15] C.-H. Lee, J. S. Lindsey, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11427-11440.
- [16] J. K. M. Sanders, in *The Porphyrin Handbook*, Vol. 3 (Eds.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, pp. 1-40.
- [17] M. Wolter, A. Klapars, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3803-3805.
- [18] Y.-K. Lim, S. Choi, K. B. Park, C.-G. Cho, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2603-2606.
- [19] T. Fujino, S. Y. Arzhantsev, T. Tahara, *J. Phys. Chem.* **2001**, *105*, 8123-8129.
- [20] T. Förster, *Fluoreszenz Organischer Verbindungen*, Vandenhoeck & Ruprecht Göttingen, **1951**.
- [21] H. Satzger, C. Root, M. Braun, *J. Phys. Chem.* **2004**, *108*, 6265-6271.
- [22] C. A. Hunter, L. D. Sarson, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 699-702.
- [23] S. Tsuchiya, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 48-53.
- [24] W. H. Melhuish, *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 229-235.
- [25] J. A. Franz, R. D. Barrows, D. M. Camaioni, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3964-3967.
- [26] K. Tanaka, M. Katsurada, F. Ohno, Y. Shiga, M. Oda, M. Miyagi, J. Takehara, K. Okano, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 432-437.
- [27] P. Freundler, De Laborderie, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1907**, *1*, 234-236.
- [28] M. E. Milanesio, F. S. Moran, E. I. Yslas, M. G. Alvarez, V. Rivarola, E. N. Durantini, *Bioorg. Med. Chem.* **2001**, *9*, 1943-1949. .

## 5 Photoschaltbare Organokatalysatoren

Unter Organokatalyse versteht man die Katalyse von Reaktionen mit kleinen organischen Molekülen. Die verwendeten Katalysatoren übernehmen meistens die Funktion von Brönsted Säuren oder Basen bzw. Lewis Säuren oder Basen. Traditionell wurden und werden in der Chemie fast ausschließlich metallhaltige Katalysatoren verwendet. Obwohl das Prinzip der Organokatalyse nicht neu ist – als eine der ersten organokatalytischen Reaktionen gilt die von J. von Liebig entdeckte Oxaminsynthese mit Acetaldehyd als Katalysator<sup>[1]</sup> – werden erst seit ungefähr 20 Jahren niedermolekulare, organische Moleküle als effektive hoch selektive Katalysatoren in chemischen Reaktionen eingesetzt. Die Vorteile solcher Organokatalysatoren gegenüber Metallkatalysatoren bestehen in den geringeren Kosten, der Unempfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit, sowie der geringen Toxizität. Zusätzlich sind sie leicht zu synthetisieren und variieren. Dies macht sie nicht nur für die akademische Forschungen interessant, sondern auch für die industrielle Anwendung.<sup>[2]</sup>

Das bereits in Kapitel 4 vorgestellte Prinzip der sterischen Blockierung soll auch hier angewendet werden. Dabei wird das basische bzw. nukleophile Zentrum X des Katalysators (z.B. ein Stickstoffatom) durch den am Schalter gebundene Substituenten blockiert bzw. freigegeben. Der Schalter mit dem blockierenden Substituenten wird wiederum direkt an das Gerüst des Katalysators angebunden (Abbildung 36).

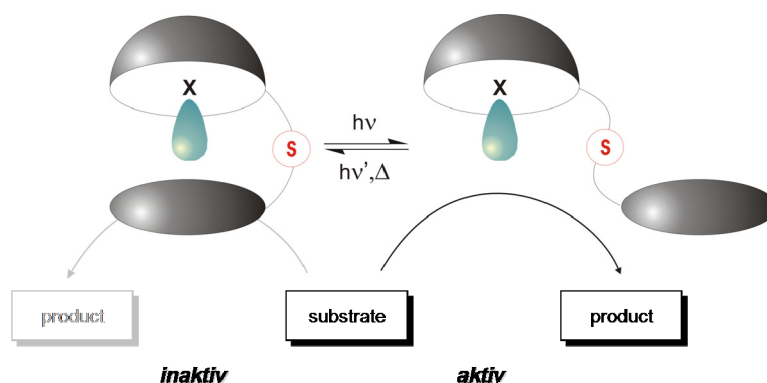


Abbildung 36: Konzept eines photoschaltbaren Organokatalysators: Das reaktive Zentrum X wird durch einen Substituenten, welcher direkt über den Photoschalter S an das Gerüst des Katalysators angebunden ist, blockiert oder durch Umlegen des Schalters durch Lichteinwirkung freigegeben.

Das Design des Zielmoleküls beinhaltet drei Schlüsselbauteile: Erstens das katalytisch aktive Zentrum, zweitens den sterisch anspruchsvollen Substituenten, der über den Photoschalter angebracht ist und als letztes das Spirokohlenstoffzentrum, welches die richtige räumliche Anordnung der Bauteile zueinander sicherstellt (Abbildung 37).

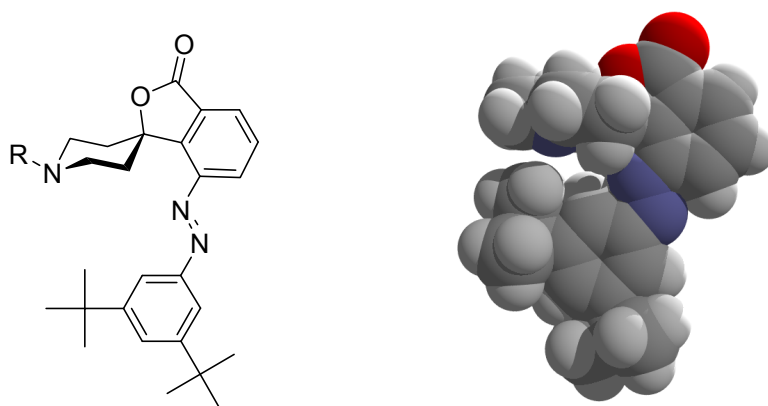


Abbildung 37: Angestrebtes Zielmolekül des Organokatalysators und Modell des Zielmoleküls mit R= CH<sub>3</sub>.

Der Piperidinstickstoff als tertiäres Amin fungiert als katalytisch aktives Zentrum. Der Sechsring sorgt in Kombination mit dem Spirolacton für die nötige Steifheit des Moleküls. Der Alkylrest am Stickstoff sollte aus konformellen Gründen die äquatoriale Position bevorzugen, so dass das freie Elektronenpaar axial und somit in Richtung des blockierenden Substituenten ausgerichtet ist (Abbildung 37). Das katalytische Zentrum in diesem System ist optisch inaktiv, so dass keine Energieübertragung und damit Deaktivierung von dem angeregten Azobenzol möglich ist (s. Kapitel 4).

### 5.1 Synthese der photoschaltbaren Katalysatoren

Aus der retrosynthetischen Betrachtung wird deutlich, dass der Katalysator (Abbildung 37, Abbildung 38 links) sich aus zwei Teilen zusammensetzt. Der erste Teil besteht aus der unflexiblen Spiroverbindung **31** bzw. **32**, welche das katalytisch aktive Zentrum, in Form eines tertiären Piperidinstickstoffes, und ein Bromatom als Verknüpfungsstelle für den Photoschalter in *ortho*-Position zu dem Spirozentrum enthält. Der zweite Teil setzt sich aus der blockierenden Gruppe und dem Vorläufer des Photoschalters (Azobenzol oder Stilben) zusammen (Abbildung 38). Die Spiroverbindungen **31** bzw. **32** werden mit Hilfe von LTMP als nichtnukleophile Base aus 3-Brombenzoesäure **33** und dem entsprechenden *N*-Alkylpiperidinon **34** bzw. **35** hergestellt.

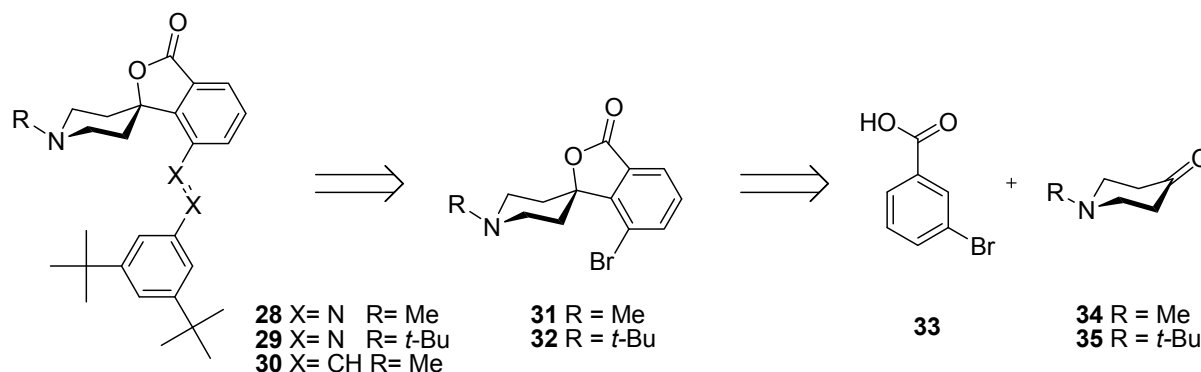
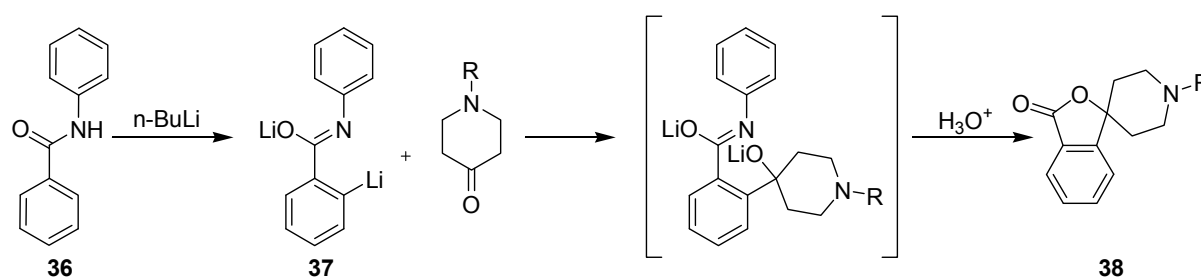


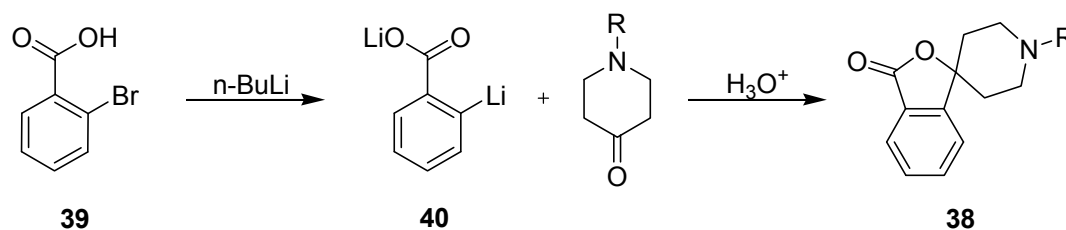
Abbildung 38: Verfolgte Retrosynthese des photoschaltbaren Organokatalysators.

Die Synthese von Spiro[isobenzofuran-1(3H),4'-piperidin] **38** gelang zum ersten Mal 1975 durch Rodriguez, ausgehend von einer *ortho*-lithiierten Benzamid-Spezies **37** und *N*-Methylpiperidin-4-on in moderaten Ausbeuten von 50% (Schema 19).<sup>[3]</sup>



Schema 19: Erste Spirofuransynthese durch Amidhydrolyse ausgehend von Benzamiden entwickelt von Rodriguez.

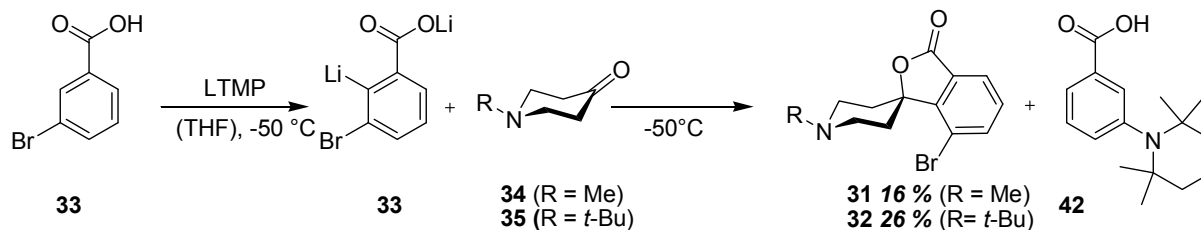
Die Synthese wurde durch Jones noch vereinfacht, indem er *ortho*-lithiierte Benzoesäuren **40** mit *N*-Methylpiperidin-4-on umsetzte.<sup>[4]</sup>

Schema 20: Verkürzte Synthese des Spiropyran III über eine *ortho*-lithiierte Säure.

Durch die Verwendung von Butyllithium als Base und Lithierungsreagenz ist die Art der Substituenten am Aromaten stark eingeschränkt, so dass nur wenige substituierte Spiro[isobenzofuran-1(3H),4'-piperidin]-3-one bekannt sind. Um zu den im angestrebten Fall gewünschten 7-Bromo-Spiro[isobenzofuran-1(3H),4'-piperidin]-3-on **31** bzw. **32** zu gelangen, wurde eine von Mortier<sup>[5]</sup> entwickelte Methode zur *ortho*-Lithiierung von 3-Bromobenzoessäuren angewendet. Dabei wurde die sterisch anspruchsvolle Base Lithiumtetramethylpiperidin (LTMP) verwendet, welche bei -50 °C, bedingt durch den dirigierenden Einfluss der Säure und des Bromatoms, den Aromaten ausschließlich zwischen

## 5 Photoschaltbare Organokatalysatoren

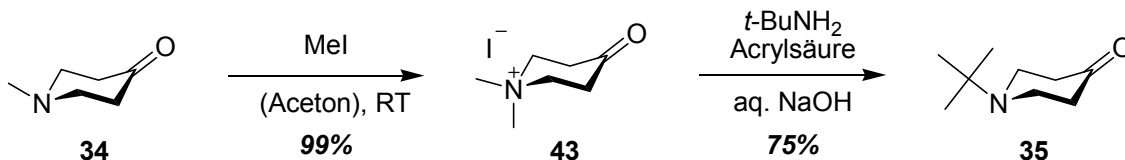
den beiden Funktionalitäten deprotoniert. Der lithiierte Aromat greift anschließend den elektrophilen Carbonylkohlenstoff im Piperidinon **34** bzw. **35** an. Nach saurer Aufarbeitung bildet sich durch intramolekulare Veresterung der fünfgliedrige Lactonring und damit die gewünschte Spiroverbindung **31** und **32** in 16% bzw. 26% Ausbeute.



Schema 21: Synthese des Spirogerüsts **31** bzw. **32**.

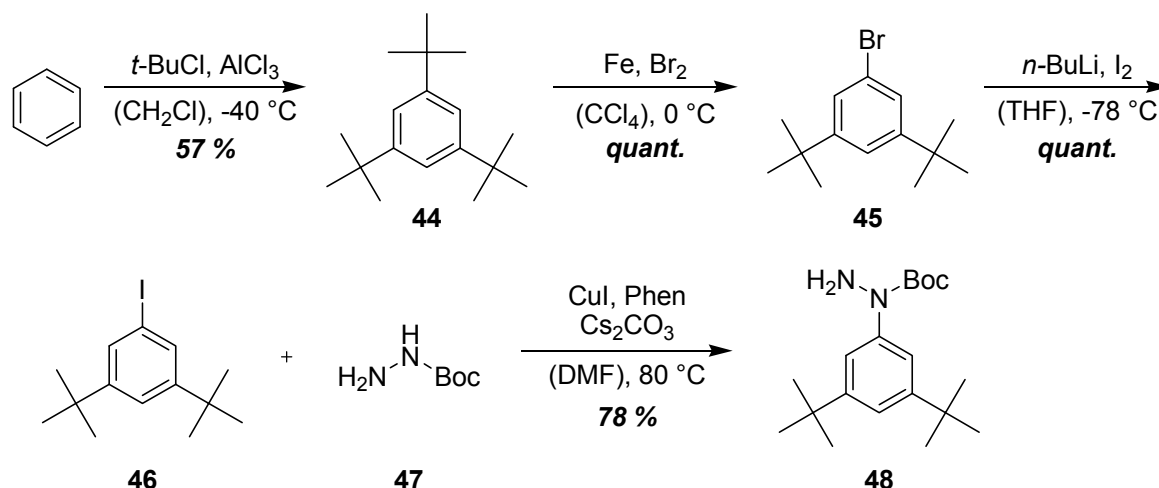
Die geringen Ausbeuten sind auf die sehr langsame Reaktion der Piperidinone **34** und **35** bei -50 °C zurückzuführen. Zusätzlich treten bei dieser Temperatur, bedingt durch die geringe Stabilität der lithiierten Spezies **41**, Nebenreaktionen auf. Diese eliminiert leicht Lithiumbromid und es entsteht das entsprechende Arin. Dieses wiederum addiert anschließend das in der Lösung vorhandene Tetramethylpiperidin unter Bildung der Benzoesäure **42** (Schema 21), welche durch basische Extraktion abgetrennt wurde.

*N*-Methylpiperidin-4-on **34** ist kommerziell erhältlich. *N*-*tert*-Butylpiperidin-4-on **35** wurde ausgehend von *N*-Methylpiperidin-4-on über das quaternäre Salz **43** mittels Transaminierung hergestellt. Das dabei gebildete Dimethylamin wurde durch Acrylsäure als Abfangreagenz aus dem Gleichgewicht entfernt (Schema 22).<sup>[6]</sup>

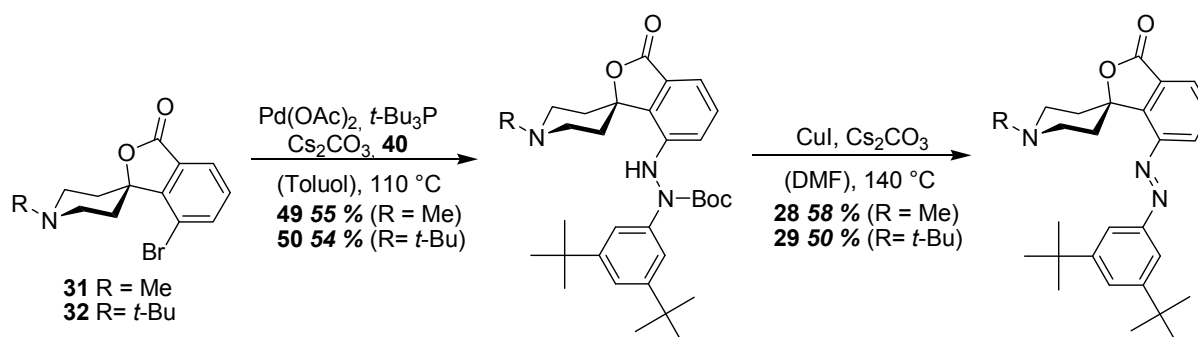


Schema 22: Synthese des *N*-*t*-Butylpiperidin-4-on **35**.

Der Aufbau des Vorläufers des Azobenzolphotoschalters, *N*-(3,5-di-*tert*-Butylphenyl)-*N*-Boc-Hydrazin **48** erfolgt in 4 Stufen (Schema 23). Ausgehend von Benzol wird 3,5-di-*tert*-Butylbrombenzol durch eine dreifache Friedel-Crafts-Alkylierung gewonnen. Im Anschluss wurde eine der *tert*-Butylgruppen mit Hilfe von Eisen als Katalysator gegen Brom ausgetauscht.<sup>[7]</sup> Dieses wurde über ein Metallintermediat in ein Iodatom überführt. Dies ist notwendig, da nur das Iodisomer anschließend mit dem verwendeten Katalysatorsystem (CuI und Phenanthrolin) in das gewünschte Boc-geschützte Phenylhydrazin **48** überführt werden konnte.

Schema 23: Synthese von 3,5-tert-Butyl-Boc-Phenylhydrazin **48**.

Die beiden Bauteile des photoschaltbaren Katalysators, das Spirogerüst **31** bzw. **32** und der Azobenzolvorläufer **48**, wurden durch die von Lim et al. entwickelten palladiumkatalysierten *N*-Arylierung zu dem Boc-geschützten Phenylhydrazinen **49** und **50** zusammengefügt.<sup>[8]</sup> Im letzten Schritt wurden die gewünschten Spiroazobenzole **28** bzw. **29** durch Oxidation erhalten (Schema 24). Erste Versuche der Oxidation des *N*-Boc-Phenylhydrazins **49** durch *N*-Bromsuccinimid (NBS) und Pyridin unter milden Reaktionsbedingungen ergaben nicht das gewünschte *N*-Methyl-Spiroazobenzol **28**. Wurde die ebenfalls von Lim<sup>[9]</sup> entwickelte Oxidation durch Kupferiodid und Cäsiumcarbonat in DMF durchgeführt, erfolgte die gewünschte Reaktion zu den Spiroazobenzolen **28** und **29**. Nach 3 h Reaktionszeit wurden Ausbeuten von bis zu 58% erreicht. Zusätzlich konnte das Startmaterial teilweise reisoliert werden. Längere Reaktionszeiten oder die Verwendung von mehr als 1.2 Äquivalenten  $\text{CuI}$  und  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  führten zu keiner Erhöhung der Ausbeute. Wurde nicht unter strengem Feuchtigkeitsausschluss gearbeitet, verringerte sich die Ausbeute drastisch; in einigen Fällen fand keine Umsetzung zu den Produkten statt.

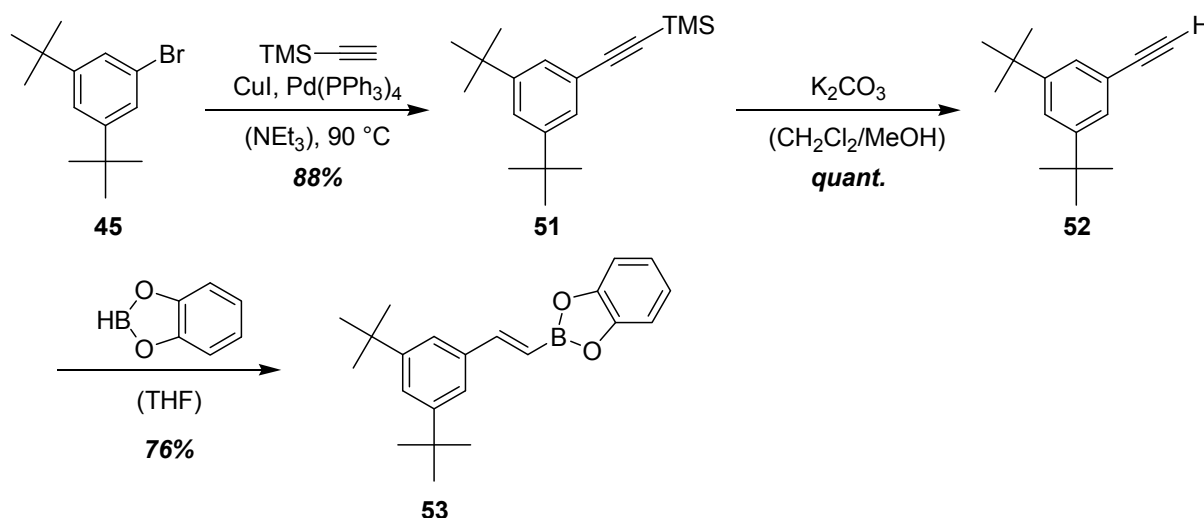
Schema 24: Herstellung des photoschaltbaren Organokatalysators **28** bzw. **29**.

Da die thermische Reversibilität der Azobenzole zu einer Deaktivierung des Katalysators führt, sollten auch Stilbene als mögliche Photoschalter getestet werden. Die  $\text{C}=\text{C}$

## 5 Photoschaltbare Organokatalysatoren

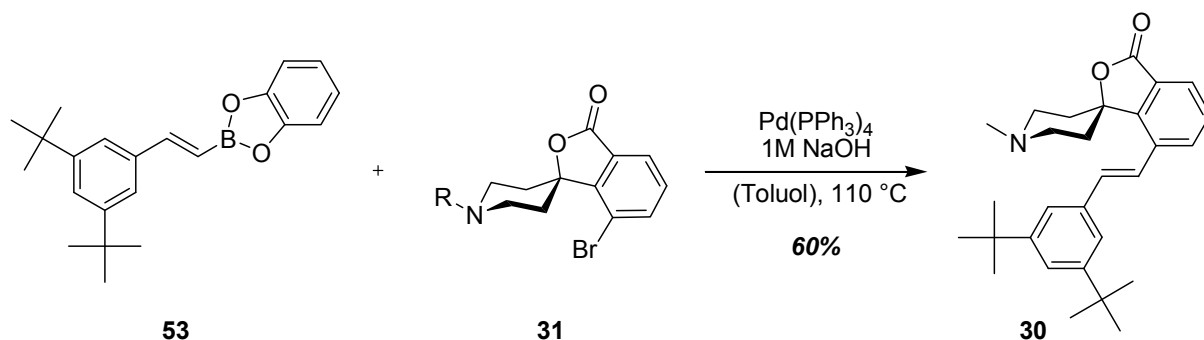
Doppelbindung der Stilbene kann, wie die N=N Doppelbindung der Azobenzole, durch Bestrahlen mit UV-Licht vom *E*- ins *Z*-Isomer überführt werden. Im Gegensatz zu den Azobenzolen sind beide Isomere thermisch stabil (s. Kapitel 2.1.1.1).

Den Ausgangspunkt für die Synthese des Schaltervorläufers **53** stellt wie schon bei den Azobenzolen 3,5-Di-*tert*-butylbrombenzol **45** dar. Dieses wurde durch eine Sonogashira-Kreuzkupplung in das entsprechende TMS-geschützte Phenylacetylen **51** überführt. Nach basischer Entschützung zum freien Acetylen **52**, wurde die C≡C-Dreifachbindung mit Catecholboran regioselektiv hydroboriert. Das Boran wurde dabei nur an das weniger gehinderte, terminale C-Atom gebunden (Schema 25).<sup>[10]</sup>



Schema 25: Herstellung des Catecholborans **53**.

Der entstandene Boronsäureester **53** konnte säulenchromatographisch gereinigt werden. Das erhaltene Produkt enthielt noch Catecholboran, welches auf die weitere Umsetzung aber keinen Einfluss hatte und in der nächsten Umsetzung vollständig entfernt werden konnte.



Schema 26: Synthese von *N*-Methyl-Spirostilben **30**.

Im letzten Schritt wurde der Boronsäureester in einer palladium-katalysierten Suzuki-Kreuzkupplung mit der *N*-Methyl-Spiroverbindung **31** zu dem erwünschten *N*-Methylspirostilben **30** in 60% Ausbeute umgesetzt (Schema 26).

## 5.2 Struktur und Eigenschaften der Spiroschalter

### 5.2.1 *N*-Methyl-Spiroazobenzol

Die erwartete Struktur des *E*-Isomers **28<sub>E</sub>** konnte durch röntgenographische Untersuchung am Einkristall bestätigt werden. Durch die Spiroverknüpfung steht der Isobenzofuranring senkrecht zur Piperidinringebene. Der Piperidinring liegt in der Sesselkonformation vor, in der die Methylgruppe am Stickstoff die äquatoriale Position einnimmt. Zusätzlich ist die sterische Abschirmung des freien Elektronenpaares am Piperidinstickstoff durch die Di-*tert*-butylphenylgruppe am Azobenzol erkennbar. Der Abstand des Piperidinstickstoffs zu den nächsten Wasserstoffen der *tert*-Butylgruppen beträgt im Durchschnitt 2.84 Å. Die Abstände zwischen den Azobenzolstickstoffen und den nächsten H-Atomen am Piperidinring betragen im Durchschnitt nur 2.6 Å. Die 3,5-Di-*tert*-butylphenyleinheit ist aufgrund von Packungseffekten etwas aus der Ebene des Isobenzufuransystems herausgedreht. Als Ursache dafür ist wahrscheinlich die nicht-gestaffelte Anordnung der *tert*-Butylgruppe zu dem Piperidinstickstoff zu sehen (Abbildung 39).

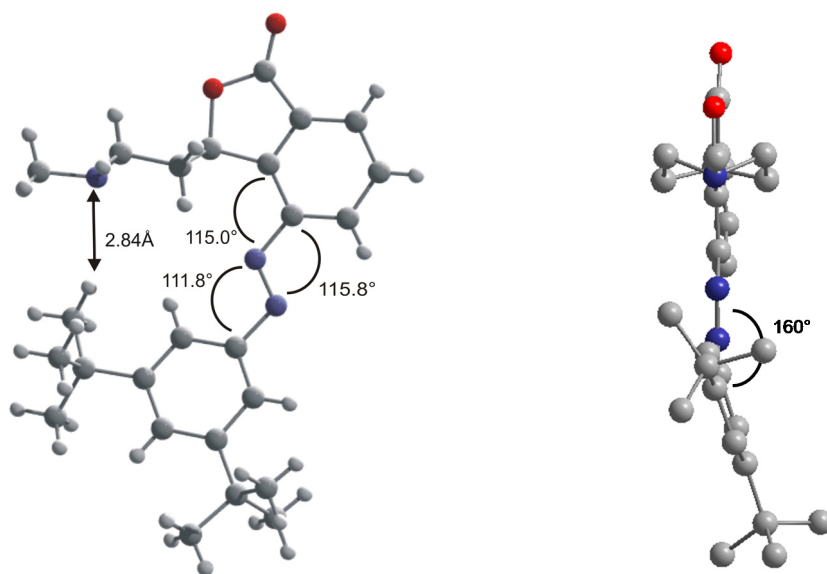


Abbildung 39: Kristallstruktur von *N*-Methyl-Spiroazobenzol **28<sub>E</sub>**. Aus der Seitenansicht (links) wird die räumliche Abschirmung des Stickstoffatoms in dem Piperidinring durch die *tert*-Butylgruppe an dem Azobenzolsubstituenten deutlich. Aus der Frontansicht wird ersichtlich, dass der Phenylring des Azobenzolsubstituenten in der Kristallstruktur leicht aus der Ebene der Indazoleinheit herausgedreht ist.



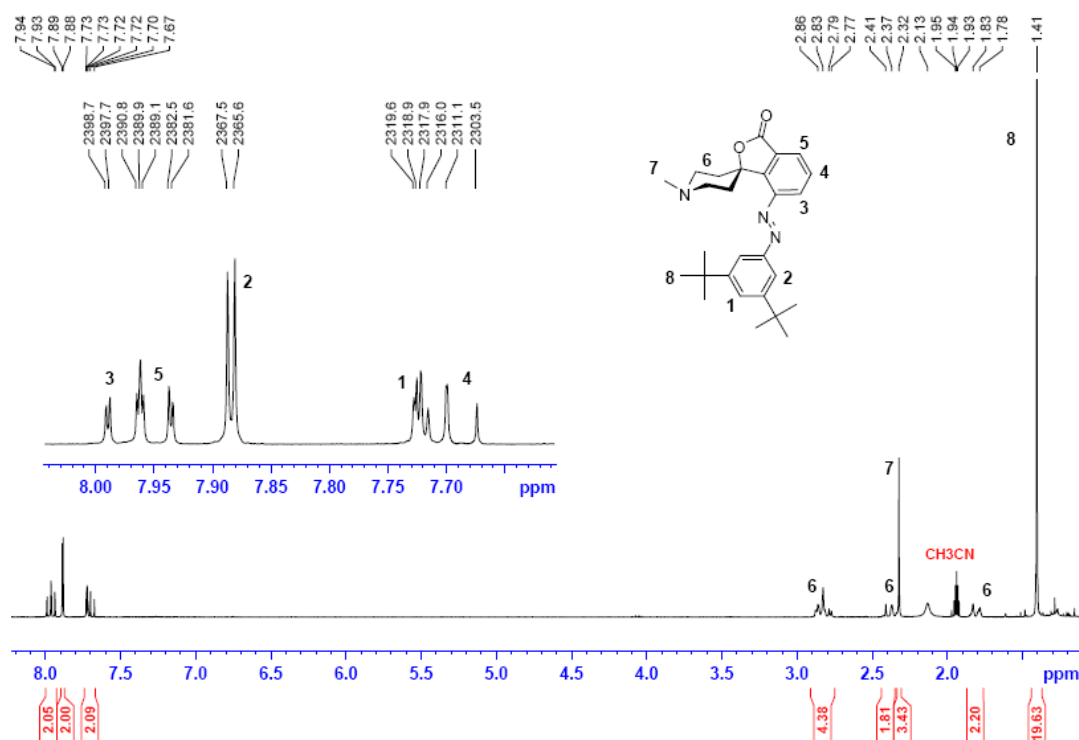
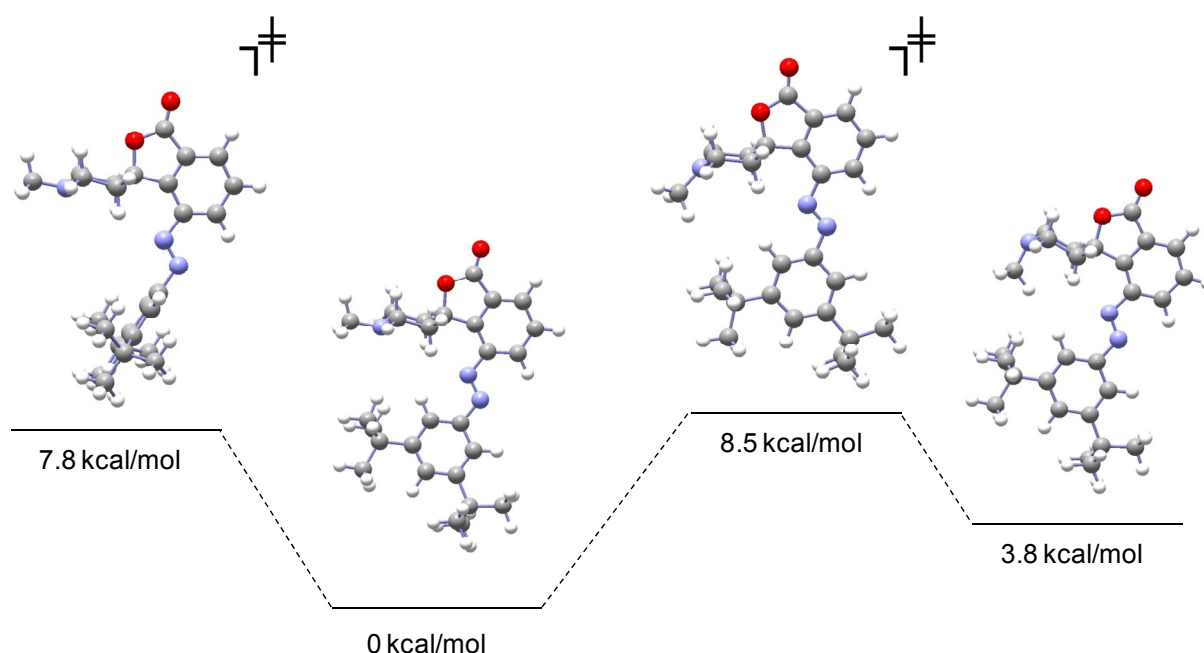


Abbildung 40:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von *E*-*N*-Methyl-Spiroazobenzol **28<sub>E</sub>** in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Die Struktur konnte auch in Lösung anhand von NMR-Spektren eindeutig identifiziert werden. Durch den stark elektronenziehenden Einfluss der Azobenzoleinheit, sind die aromatischen, insbesondere die *ortho*- und *para*-ständigen H-Atome, stark tieffeldverschoben. An Hand der Spektren wird ersichtlich, dass bei der Synthese ausschließlich das *E*-Isomer gebildet wurde (Abbildung 40). Um die aus der Kristallstruktur erhaltene Konformation auch in Lösung bestätigen zu können, wurden in der Arbeitsgruppe von C. Thiele an der TU Darmstadt weitere NMR-Experimente (EXSY, ROESY) über einen Temperaturbereich von  $-95\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $+50\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Mittels EXSY konnte eine thermische Isomerisierung der Sesselkonformation bei Raumtemperatur ausgeschlossen werden, da keine Veränderungen an den axialen oder äquatorialen Protonen des Piperidinrings festgestellt wurden. Die Möglichkeit der Inversion am *N*-Atom konnte dabei nicht vollständig ausgeschlossen werden, da immer nur ein Signal für die Methylgruppe im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum beobachtet werden konnte. Die Verschiebung des Signals ( $\delta = 45.4\text{ ppm}$  in  $\text{THF-d}_8$  und  $45.6\text{ ppm}$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) lag zwischen den bekannten Werten für axiale ( $\delta = 41.2\text{ ppm}$ ) und äquatoriale Positionen ( $\delta = 47\text{ ppm}$ ),<sup>[11]</sup> so dass die Möglichkeit einer sehr schnellen Inversion nicht ausgeschlossen werden konnte. Die Rotation der 3,4-*tert*-Butylphenylgruppe ist sehr schnell und kann aufgrund der Enantiotopie der beiden *tert*-Butylgruppen durch NMR-Experimente nicht erfasst werden. Zusätzlich wurden von M. Bühl am MPI für Kohlenforschung die verschiedenen Minimakonformationen und die dazugehörigen Energien von **28<sub>E</sub>** und dem thermisch

instabileren **28<sub>Z</sub>** durch DFT-Berechnungen für die Gasphase ermittelt. Die Berechnungen bestätigten die schon aus der Kristallstruktur (Abbildung 39) erkennbare Vorzugskonformation der Spiroazoverbindung **28<sub>E</sub>**. Die Struktur mit der Methylgruppe in äquatorialer Position ist um  $\Delta E = 3.8$  kcal/mol stabiler als die mit dem Rest in axialer Position. Außerdem muss zusätzlich eine Aktivierungsenergie von  $\Delta E^\ddagger = 8.5$  kcal überwunden werden (Abbildung 41, rechts). Die Rotation des *tert*-Butylphenylsubstituenten ist nach den Berechnungen mit einer Barriere von  $\Delta E^\ddagger = 7.8$  kcal/mol verbunden (Abbildung 41, links). Die beiden invertierten Sesselkonformation ( $\Delta E = 7.0$  (-CH<sub>3</sub> äquatorial)/7.2 kcal/mol (-CH<sub>3</sub> axial),  $\Delta E^\ddagger = 12$  kcal/mol), welche sich aus der „twist boat“ Konformation ( $\Delta E = 6$  kcal/mol,  $\Delta E^\ddagger = 11.6$  kcal/mol) ergeben, sind ebenfalls energetisch stark benachteiligt (Abbildung 42). Das Vorliegen derartiger Konformationen in Lösung kann daher weitgehend ausgeschlossen werden.



**Abbildung 41:** Berechnete Konformationen und relative Energien: Rotation 3,5-*tert*-Butylphenylgruppe (rechts) und N-Inversion am Piperidin (links).

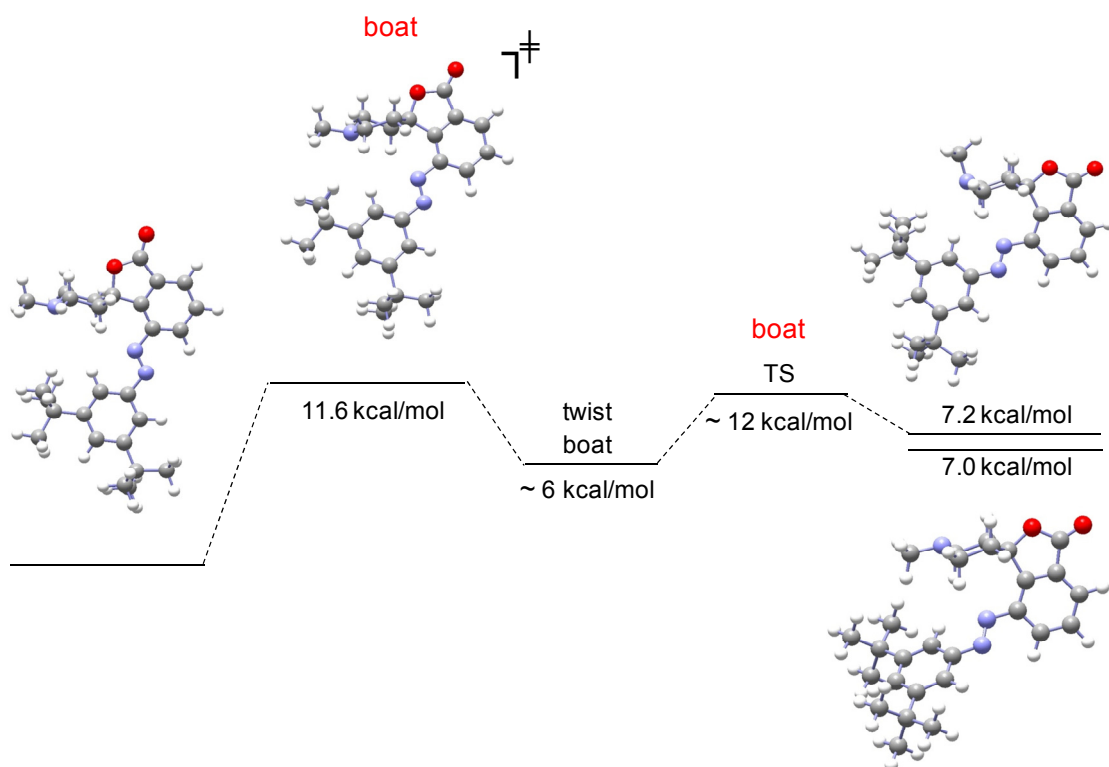


Abbildung 42: Verschiedene Sesselkonformationen und ihre relativen Energien ( $\Delta E$ ) aus DFT-Kalkulationen auf B3LYP/6-31G\*-Level.

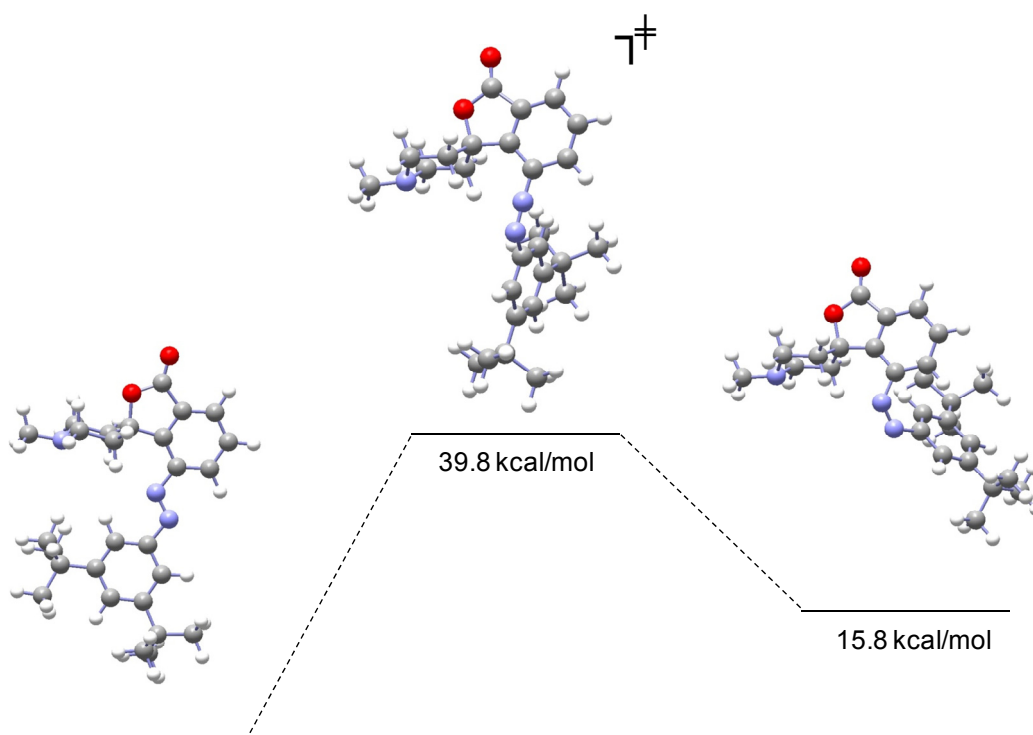


Abbildung 43: *Z/E* Isomerisierung von **28** und die entsprechenden Energien der Isomere und des Übergangszustandes, berechnet aus DFT-Kalkulationen auf B3LYP/6-31G\*-Level.

Die UV-Spektren sind typisch für Azobenzole und zeigen keinen photochemischen Einfluss des katalytisch aktiven Teils oder des Gerüsts des Moleküls. Das Absorptionsspektrum des *E*-

Isomers zeigt die typischen  $\pi,\pi^*$ - und  $n,\pi^*$ -Banden, welche für Azobenzole erwartet werden. Das Absorptionsspektrum des Z-Isomers wurde nach einer HPLC-Trennung mit Hilfe eines Diodenarray-Detektors aufgenommen. Normierung auf den Extinktionskoeffizienten am isosbestischen Punkt bei 288 nm lieferte das UV/Vis-Spektrum des reinen Z-Isomers **28<sub>E</sub>** (Abbildung 44). Bestrahlung mit UV Licht von 365 nm leitete die Isomerisierung der N=N-Doppelbindung des E-Isomers ins Z-Isomer bis zu einem photostationären Zustand (PSS), bestehend aus 90% Z-Isomer, ein. Wurde mit Licht der Wellenlänge über 400 nm angeregt, wurde der umgekehrte Prozess  $Z \rightarrow E$  initiiert, (Abbildung 45).

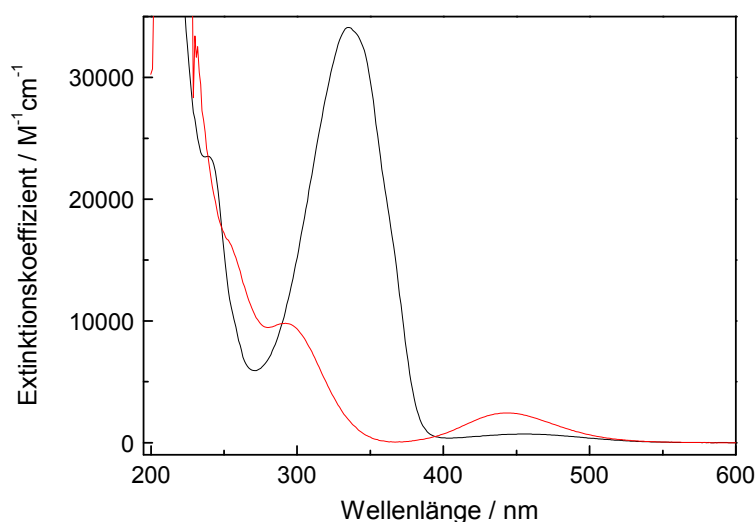


Abbildung 44: UV/Vis-Spektren von **28<sub>E</sub>** (—)  $\epsilon_{335\text{nm}} = 26600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) und **28<sub>Z</sub>** (—)  $\epsilon_{296\text{nm}} = 7900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei 25 °C.

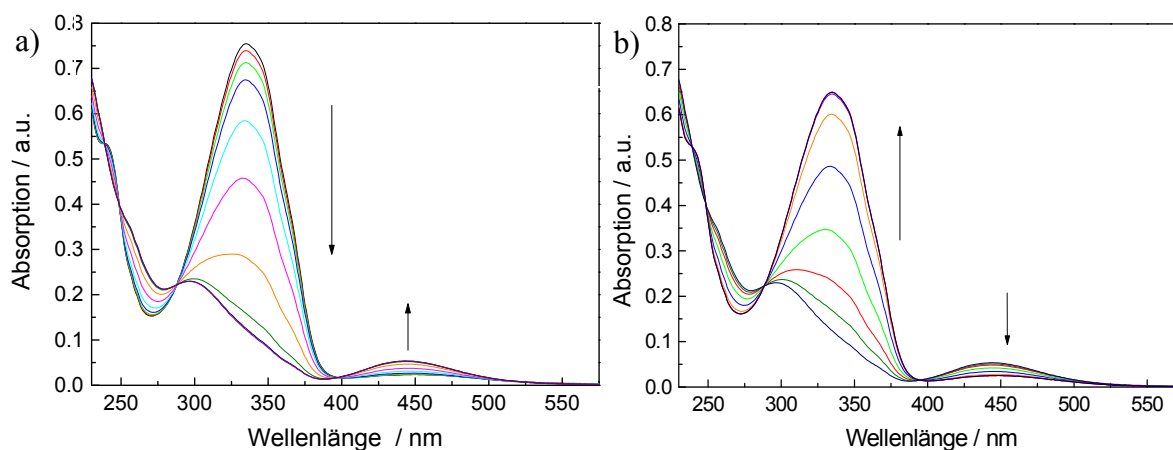


Abbildung 45: Isomerisierung von **28** ( $c = 2.841 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  a)  $E \rightarrow Z$  durch Bestrahlen bei 365 nm (Interferenzfilter, 12 min 48 s Bestrahlungszeit) b)  $Z \rightarrow E$  Isomerisierung durch bestrahlen mit Licht  $\lambda > 400 \text{ nm}$  (Kantenfilter, 4 min 15 s Bestrahlungszeit).

Der photostationäre Zustand dieser  $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung erreichte eine Zusammensetzung von 85% **28<sub>E</sub>** und 15% **28<sub>Z</sub>**. Der Isolierungsversuch des Z-Isomers durch präparative Bestrahlungen von 100 mg **28<sub>E</sub>** und anschließender chromatographischer Trennung über

## 5 Photoschaltbare Organokatalysatoren

Kieselgel ergab eine Mischung der beiden Isomere, welche noch maximal 20% **28<sub>E</sub>** enthielt. Das <sup>1</sup>H-NMR zeigte eine durch geringere Konjugation und durch die Nähe zu dem zweiten Arylring im *Z*-Azobenzol hervorgerufene, typische Hochfeldverschiebung der Wasserstoffe der aromatischen Ringe. Die *tert*-Butylprotonen (H<sub>8</sub>) sind durch den Einfluss des Phenylrings im Vergleich zum *E*-Isomer ebenfalls deutlich hochfeldverschoben (Abbildung 46).

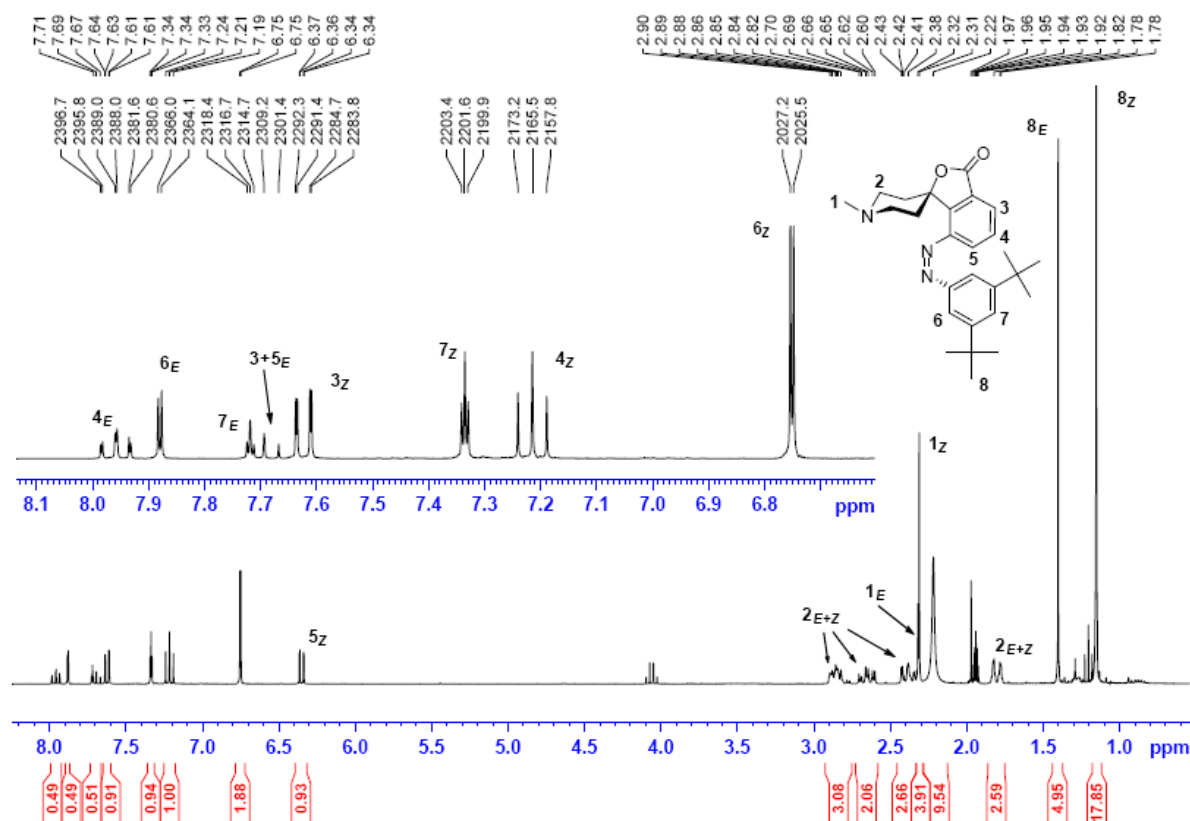


Abbildung 46: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum des Isomerengemisches **28<sub>Z</sub>** : **28<sub>E</sub>** ~ 80 : 20.

Die thermischen **28<sub>Z</sub>** → **28<sub>E</sub>** Isomerisierung bei verschiedenen Temperaturen in Acetonitril wurde durch UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. Hierzu wurde eine Probe von **28<sub>E</sub>** bis zum Erreichen des photostationären Zustands bestrahlt und anschließend bei gegebener Temperatur im Abstand von 60 min UV/Vis-Spektren aufgenommen (Abbildung 47 bis 13). Die Reaktion folgt dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung ( $[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-kt}$ ), so dass durch Auftragung von  $-\ln [Z]$  gegen  $t$  eine Gerade entsteht. Aus der Steigung dieser Geraden wurde die Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  abgelesen (Abbildung 47 bis 15).

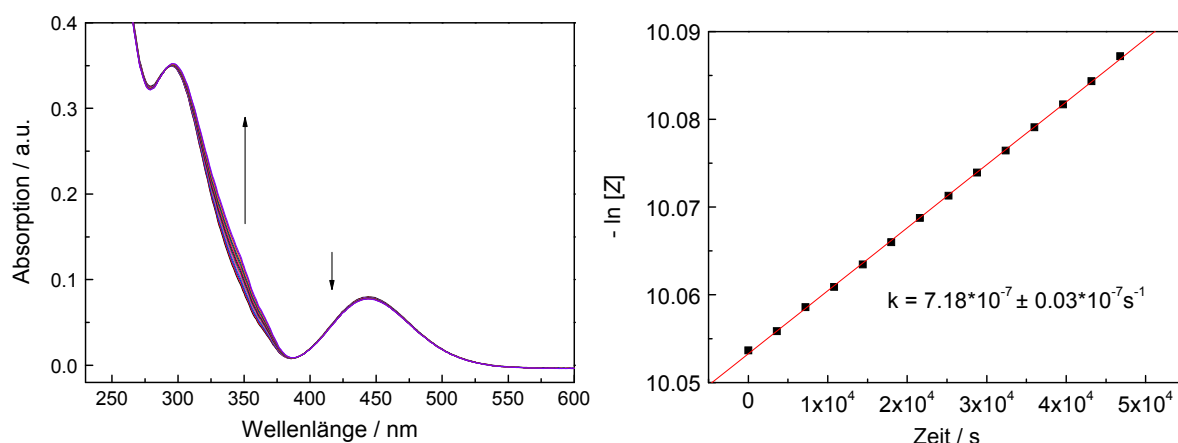


Abbildung 47: Thermische  $28_Z \rightarrow 28_E$  Isomerisierung bei 20 °C ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 4.510 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ); Rechts: Auftragung von  $-\ln[Z]$  vs.  $t$  und resultierende Geschwindigkeitskonstante  $k = 7.18 \cdot 10^{-7} \pm 0.03 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ .

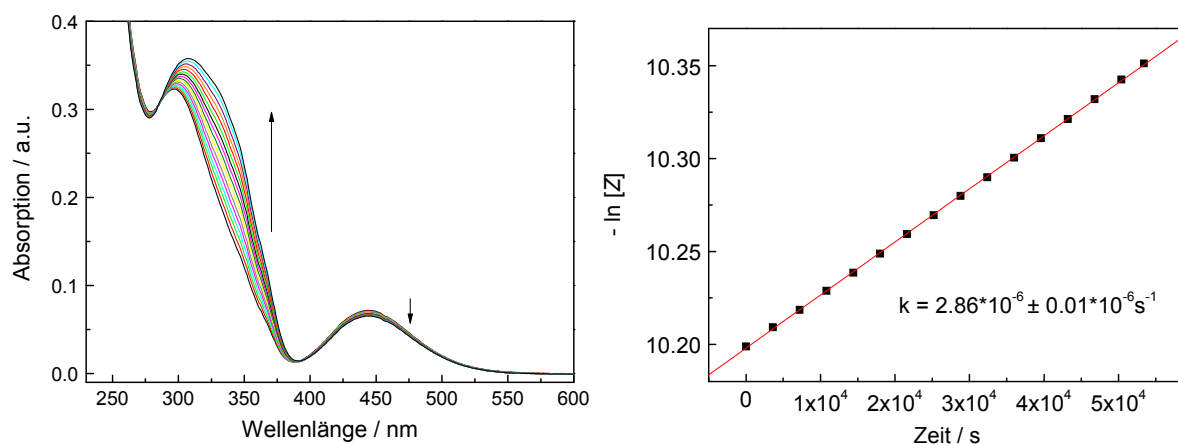


Abbildung 48: Thermische  $28_Z \rightarrow 28_E$  Isomerisierung bei 30 °C ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 4.105 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ); Rechts: Auftragung von  $-\ln[Z]$  vs.  $t$  und resultierende Geschwindigkeitskonstante  $k = 2.86 \cdot 10^{-6} \pm 0.01 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

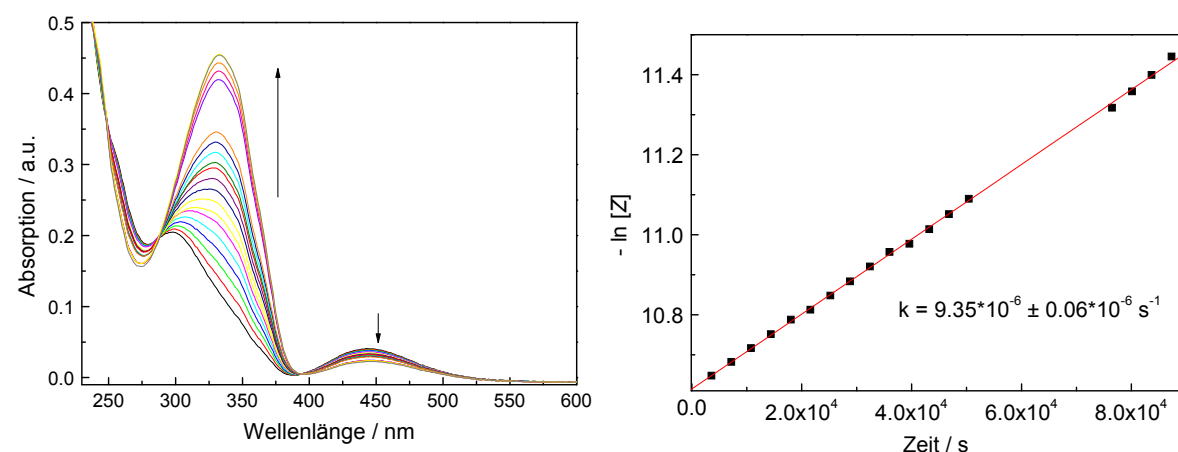


Abbildung 49: Thermische  $28_Z \rightarrow 28_E$  Isomerisierung bei 40 °C ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 2.696 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ); Rechts: Auftragung von  $-\ln[Z]$  vs.  $t$  und resultierende Geschwindigkeitskonstante  $k = 9.35 \cdot 10^{-6} \pm 0.06 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

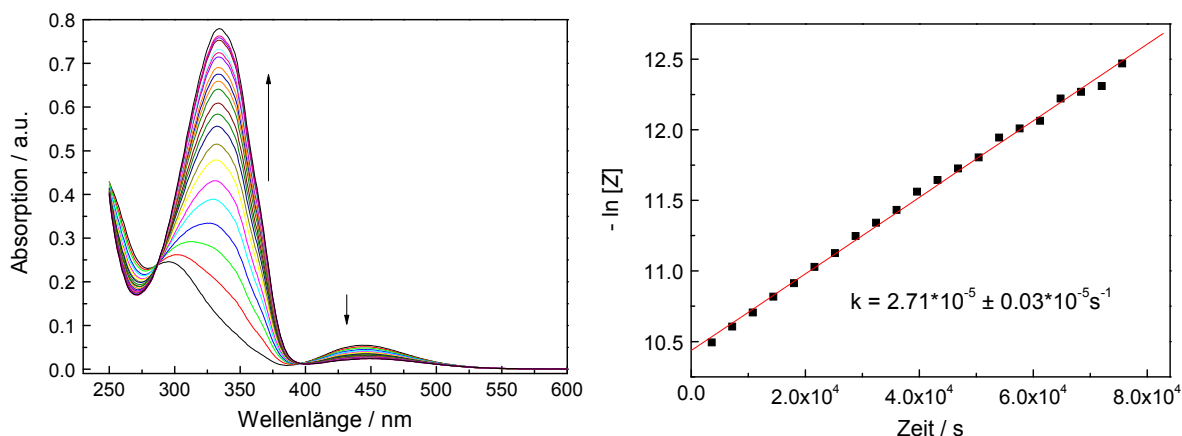


Abbildung 50: Thermische  $28_Z \rightarrow 28_E$  Isomerisierung bei 50 °C ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 3.288 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ); Rechts: Auftragung von  $-\ln[Z]$  vs.  $t$  und resultierende Geschwindigkeitskonstante  $k = 2.71 \cdot 10^{-5} \pm 0.03 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

Aus der sogenannten Van't Hoff-Auftragungen von  $\ln(k/T)$  gegen  $1/T$  konnten anschließend mit Hilfe der Eyring-Gleichung (Gleichung 1) aus der Steigung und dem Schnittpunkt der Geraden mit der y-Achse die Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$  und die Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$  der thermischen  $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung ermittelt werden (Abbildung 51). Die ermittelten Werte (22 kcal/mol für  $\Delta H^\ddagger$  und -11 cal/mol·K für  $\Delta S^\ddagger$  und damit  $\Delta G^\ddagger = 25 \text{ kcal}$  bei 20 °C) stimmen sehr gut mit den Ergebnissen der DFT-Berechnungen ( $\Delta G^\ddagger = 24 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) überein (Abbildung 43).

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \cdot e^{-\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$$

Gleichung 1: Eyring-Gleichung.

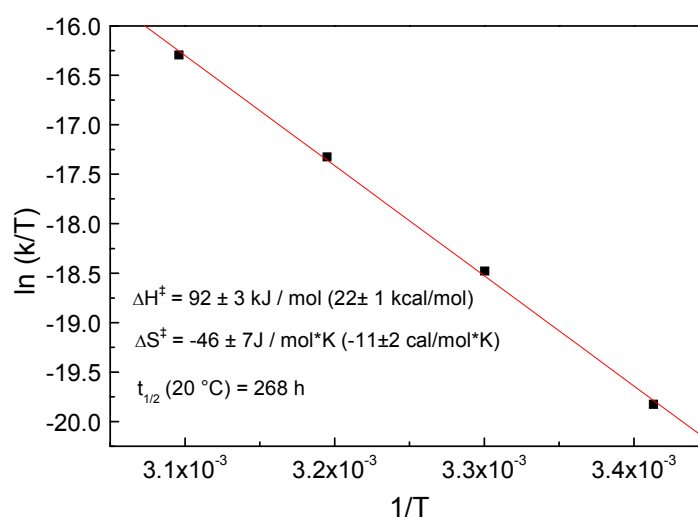


Abbildung 51: Van't Hoff Plot und daraus resultierende thermodynamische Aktivierungsparameter  $\Delta H^\ddagger = 22 \text{ kcal/mol}$  und  $\Delta S^\ddagger = -11 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$ .

## 5 Photoschaltbare Organokatalysatoren

Die berechnete Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$  von 22 kcal ist typisch für Azobenzole ( $\Delta E_a = 22$ –24 kcal/mol).<sup>[12, 13]</sup> Die resultierende Halbwertszeit von **28<sub>Z</sub>** bei 20 °C liegt bei bemerkenswerten 268 h (zum Vergleich: Halbwertszeit von Azobenzol in Benzol  $t_{1/2} = 16$  h).<sup>[14]</sup> Die stark erhöhte Halbwertszeit ist vermutlich auf erhöhte sterische Wechselwirkungen der Azobenzolstickstoffe mit den axialen Protonen an der 3 und 5 Position des Piperidinrings zurückzuführen.

### 5.2.2 *N*-*tert*-Butyl-Spiroazobenzol

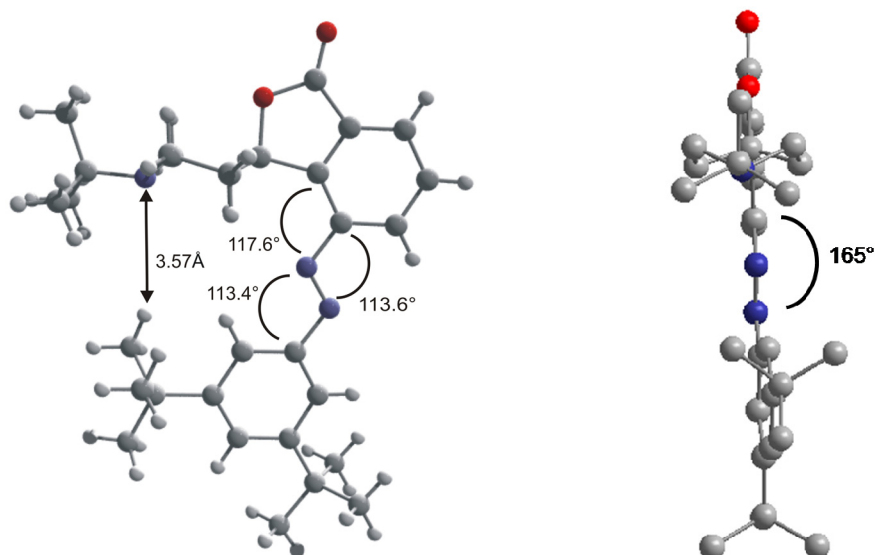


Abbildung 52: Kristallstruktur von *N*-*tert*-Butylspiroazobenzol **29**: Seitenansicht (links) und Frontalansicht (ohne Wasserstoffatome, rechts).

Da die Inversion des Stickstoffatoms weder aufgrund der theoretischen Berechnungen noch der NMR-Experimente ausgeschlossen werden konnte, wurde die Methylgruppe gegen einen sterisch anspruchsvolleren *tert*-Butylrest ausgetauscht. Dies sollte zu einer Stabilisierung der Konformation des Piperidinrings führen, in der der Alkylrest äquatorial steht und somit die Inversion am Piperidinstickstoff unterbinden. In der Kristallstruktur von **29<sub>E</sub>** wird deutlich, dass dieser erheblich größere Substituent den nukleophilen Stickstoff räumlich stärker abschirmt als die Methylgruppe in **28**. Gleichzeitig wird der Azobenzolsubstituent etwas mehr von dem Piperidinring weg gedrückt. Dadurch erhöht sich der Abstand zwischen dem Piperidinstickstoff und dem nächsten Wasserstoff der *tert*-Butylgruppe auf 3.57 Å. Dies zeigt sich auch in den veränderten Bindungswinkeln am Azobenzol (Abbildung 52, links). Wie schon in **28** ist auch in diesem Molekül der Azobenzolsubstituent durch Packungseffekte im Kristall aus der Molekülebene herausgedreht, da die Methylgruppen des *tert*-Butylphenylsubstituenten nicht völlig gestaffelt zu dem Piperidinstickstoff stehen (Abbildung 52, rechts).



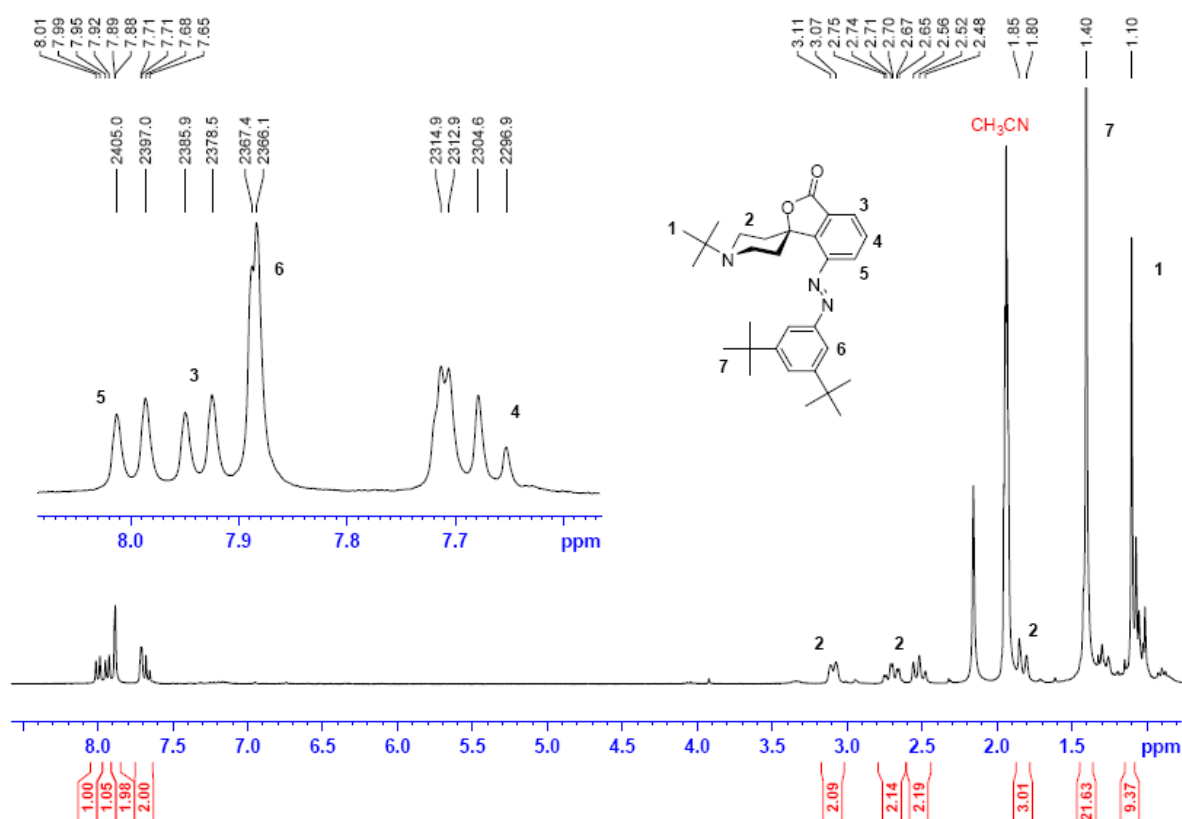


Abbildung 53: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von *N-tert*-Butyl-spiroazobenzol **29<sub>E</sub>** in CD<sub>3</sub>CN bei 25 °C. Der Einfluss des großen *tert*-Butylsubstituenten wird auch im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum deutlich: zwei der Wasserstoffatome am Piperidinring (vermutlich die axialen H's am C<sub>2</sub> und C<sub>6</sub>) sind im Vergleich zum *N*-Methyl-spiroazobenzol **28<sub>E</sub>** um ~0.3 ppm tieffeldverschoben (Abbildung 53). Durch Bestrahlen mit Licht bei 365 nm wurde die Isomerisierung von *E* nach *Z* (PSS: **29<sub>E</sub>** : **29<sub>Z</sub>** = 10 : 90) und durch bestrahlen mit Licht > 400 nm die Isomerisierung von *Z*→*E* initiiert (PSS: **29<sub>E</sub>** : **29<sub>Z</sub>** = 83 : 17 (Abbildung 57)).

Die erhöhte Stabilität der Vorzugskonformation (s. Kristallstruktur) wird auch aus den theoretischen Berechnungen auf DFT-Niveau in der Gasphase deutlich. Die Inversion am Piperidinstickstoff ist energetisch deutlich benachteiligt. Das entstehende Produkt ist um ΔE = 7.6 kcal energiereicher als die Konformation mit äquatorialer Alkylgruppe (Abbildung 54). Auch die aus dem „twist boat“ Übergangszustand (ΔE = ~6 kcal) entstehenden Sesselkonformationen liegen für **29** energetisch noch einmal deutlich höher (ΔE = 8.7 und 10.9 kcal, s. Abbildung 55) als bei **28** (s. 5.2.1).

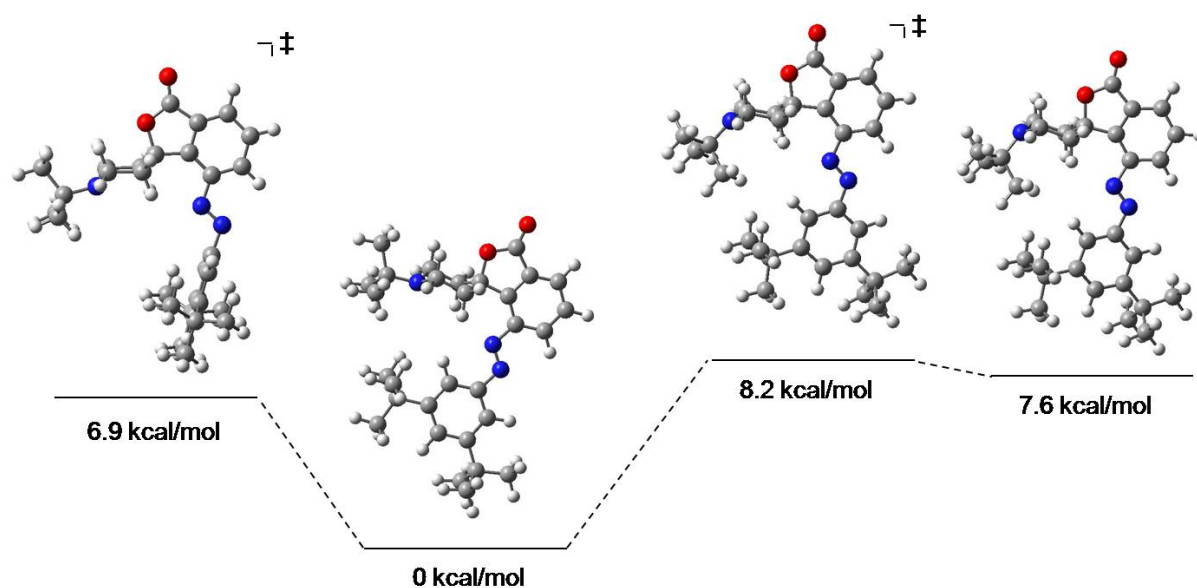


Abbildung 54: Relative Energien aus DFT-Berechnungen in der Gasphase für die Inversion am Piperidinstickstoff (rechts) und für die Rotation des Di-*tert*-Butylphenylrestes um die C-N-Bindung am Azobenzol (links).

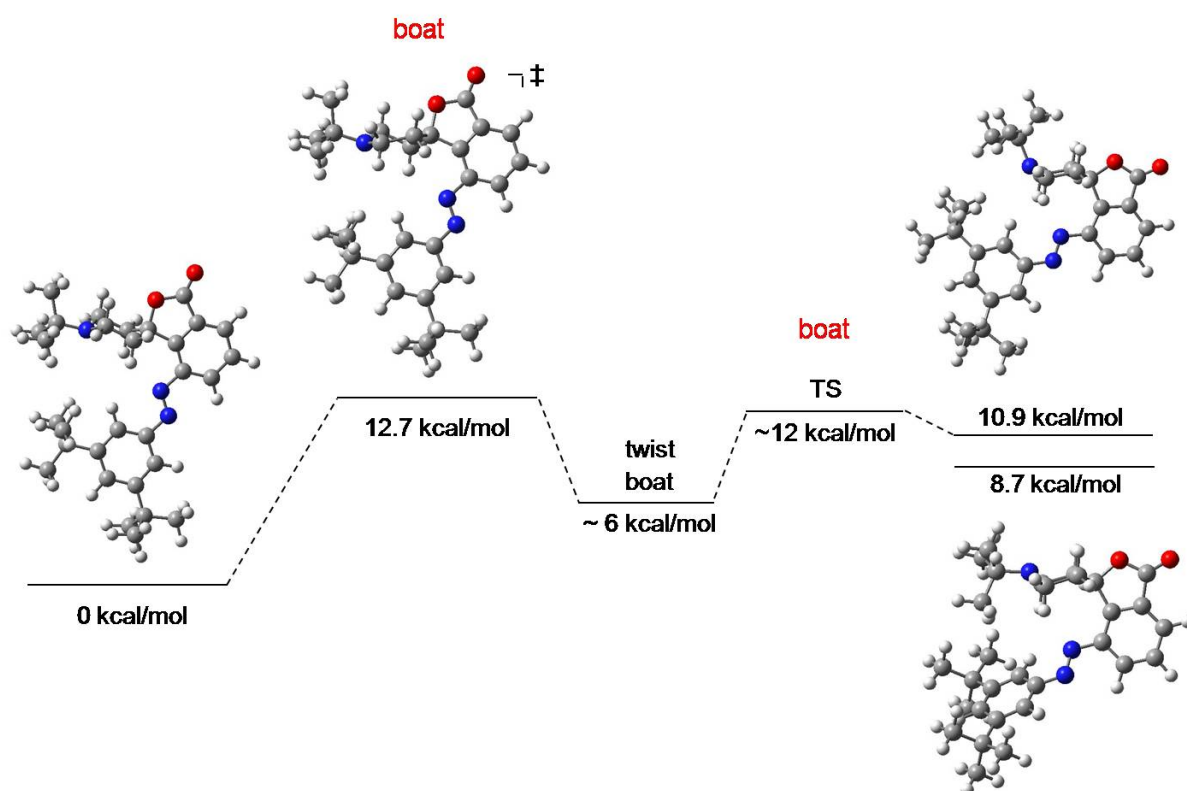


Abbildung 55: Verschiedene Sesselkonformationen und ihre relativen Energien ( $\Delta E$ ) von **28** berechnet in DFT-Berechnungen auf B3LYP/6-31G\*-Level.

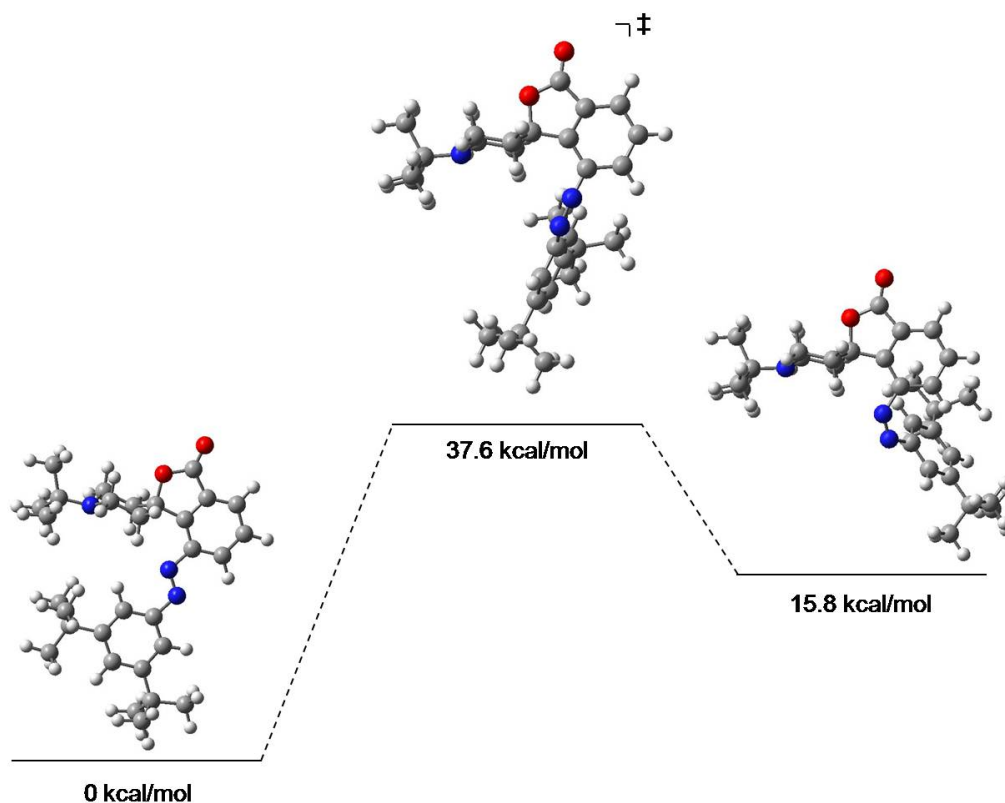


Abbildung 56: *Z/E* Isomerisierung von **28** und die relativen Energien des Übergangszustandes und der beiden Isomere berechnet anhand von DFT-Kalkulationen auf B3LYP/6-31G\*-Level.

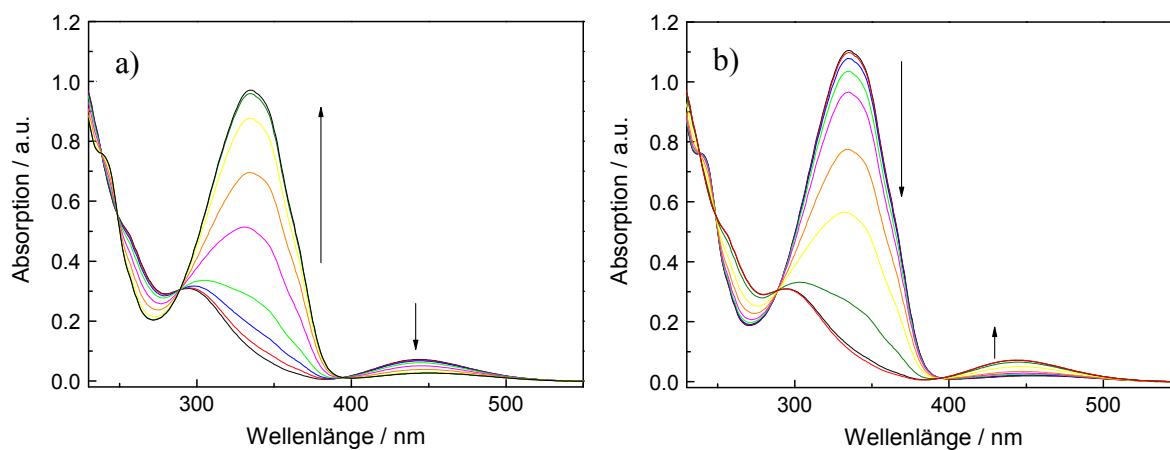


Abbildung 57: Isomerisierung von **29** (3.24 · 10<sup>-5</sup> M in CH<sub>3</sub>CN) a) *E* → *Z* durch Bestrahlen bei 365 nm (optische Filter  $\lambda$  = 365 nm, fwhm = 27 nm, T = 26%, 12 min 46 s Bestrahlungszeit) b) *Z* → *E* Isomerisierung durch Bestrahlen mit Licht  $\lambda$  > 400 nm (Kantenfilter, 6 min 22 s Bestrahlungszeit).

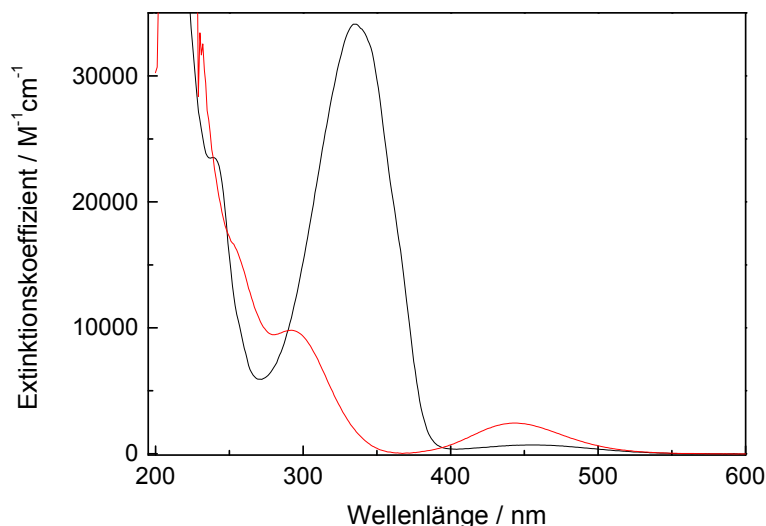


Abbildung 58: UV/Vis-Spektren **29<sub>E</sub>** (—) ( $\epsilon_{335\text{nm}} = 34100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) und **29<sub>Z</sub>** (—) ( $\epsilon_{296\text{nm}} = 9700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei  $25^\circ\text{C}$ .

Die Bandenlagen im UV/Vis-Spektrum haben sich durch die Substitution des Methylrestes am Piperidinstickstoff gegen einen *tert*-Butylrest nicht verändert (Abbildung 58). Die Absorptionsmaxima liegen bei  $335 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 34100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) für **29<sub>E</sub>** und bei  $296 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 9700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) für **29<sub>Z</sub>**. Das Spektrum von **29<sub>Z</sub>** wurde aus dem Spektrum des PSS ( $Z : E = 88.5\% : 11.5\%$  laut HPLC) mit Hilfe des Lambert-Beerschen-Gesetzes berechnet.

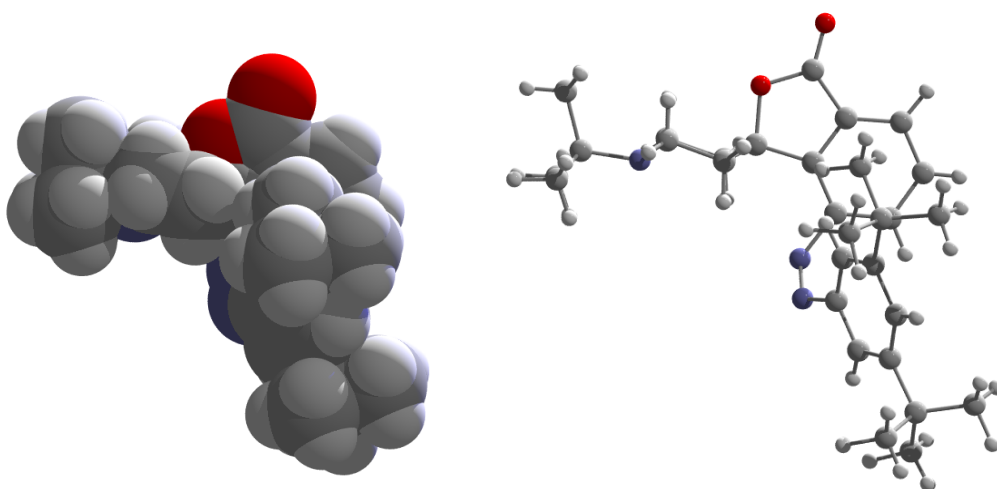


Abbildung 59: Kristallstruktur von **29<sub>Z</sub>** aus  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Aus der bestrahlten Lösung im photostationären Zustand konnten Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Diese zeigt die bereits aus den Rechnungen bekannte Struktur des *Z*-Isomers. Das Azobenzol ist in der *Z*-Form weit aus der Molekülebene herausgedreht und gibt das basische Zentrum frei. Der Rest des Moleküls bleibt jedoch unverändert (Abbildung 59). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der bestrahlten Probe von **29<sub>E</sub>** zeigt eine Mischung der *Z*- und *E*- Isomere. Auch hier wird deutlich, dass durch Aufheben der Planarität und damit der Konjugation, die elektronenziehende Wirkung des Azobenzolrestes vermindert

## 5 Photoschaltbare Organokatalysatoren

und durch den zusätzlichen Einfluss des zweiten Phenylrings die aromatischen Protonen deutlich ins Hochfeld verschoben werden (Abbildung 60).

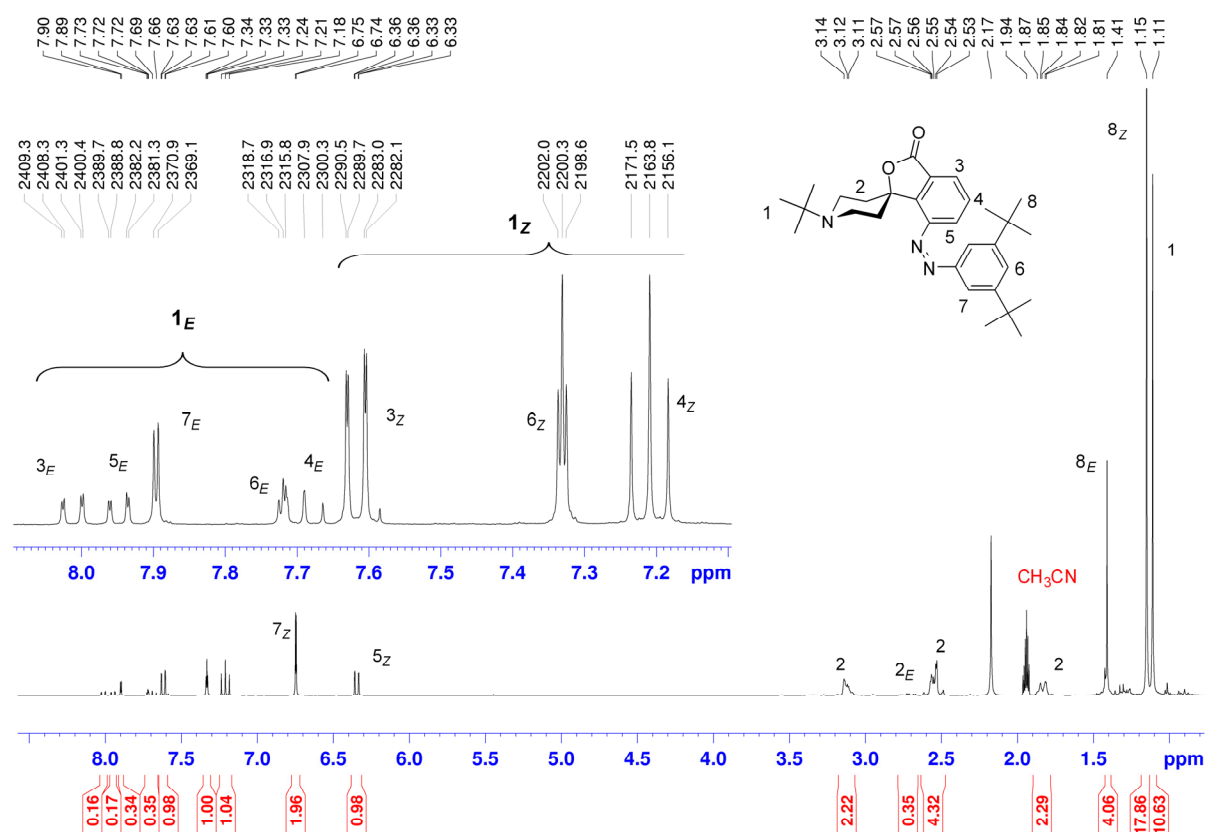


Abbildung 60:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von  $29_E$  :  $29_Z \sim 86 : 14$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

Die thermischen  $Z \rightarrow E$  Isomerisierung wurde hier ebenfalls bei verschiedenen Temperaturen anhand von UV/Vis-Spektroskopie verfolgt (Abbildung 61-29). Anschließend wurde durch die van't Hoff-Auftragung die thermodynamischen Aktivierungsparameter bestimmt. Die berechneten Werte zeigen deutlich den größeren sterischen Anspruch der *tert*-Butylgruppe am Piperidinstickstoff im Vergleich zu der Methylgruppe. Die thermische  $Z \rightarrow E$  Isomerisierung ist noch langsamer als in der N-Methyl-spiroazoverbindung **28**, so dass die Halbwertszeit bei  $20\text{ }^\circ\text{C}$  auf 286 h ansteigt (*N*-Me : 268 h). Die Aktivierungsenthalpie ( $\Delta H^\ddagger = 23 \pm 2\text{ kcal/mol}$ ) ist typisch für Azobenzole ( $\Delta H^\ddagger = 21\text{--}24\text{ kcal/mol}$ ).<sup>[12, 13]</sup> Die geringere Entropie  $\Delta S^\ddagger = -36\text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  (Me:  $\Delta S^\ddagger = 46 \pm 3\text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ) des Übergangszustandes nach dem Austausch der Substituenten deutet auf eine geringere Flexibilität des Moleküls, insbesondere des Piperidinringes, hin.

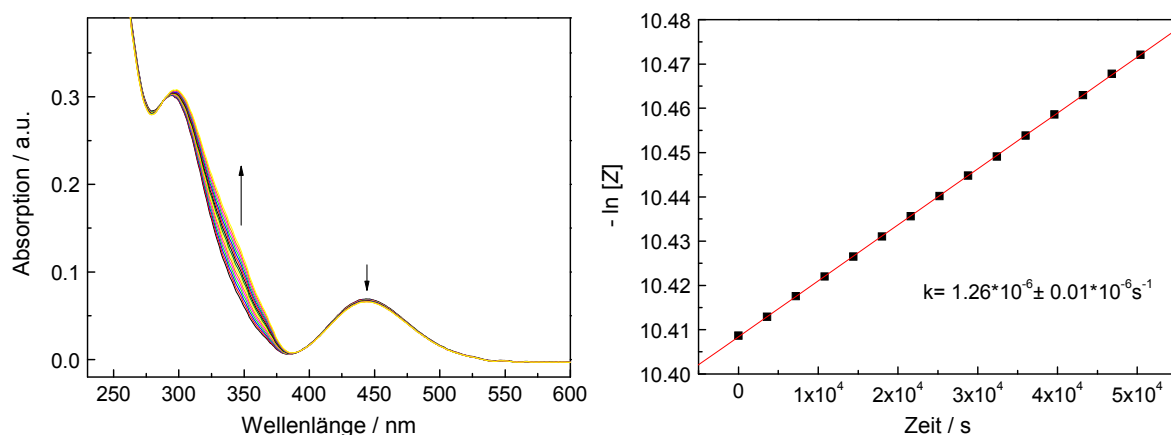


Abbildung 61: Thermische  $29_Z \rightarrow 29_E$  Isomerisierung bei 25 °C ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 3.17 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ); rechts: Auftragung von  $-\ln[Z]$  vs.  $t$  und resultierende Geschwindigkeitskonstante  $k = 1.26 \cdot 10^{-6} \pm 0.01 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

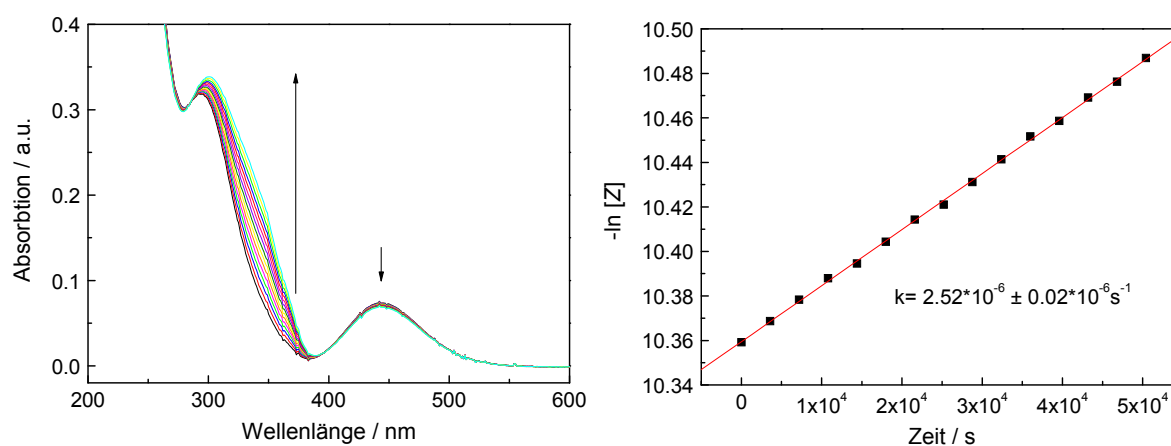


Abbildung 62: Thermische  $29_Z \rightarrow 29_E$  Isomerisierung bei 30 °C ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 3.32 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ); rechts: Auftragung von  $-\ln[Z]$  vs.  $t$  und resultierende Geschwindigkeitskonstante  $k = 2.52 \cdot 10^{-6} \pm 0.02 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

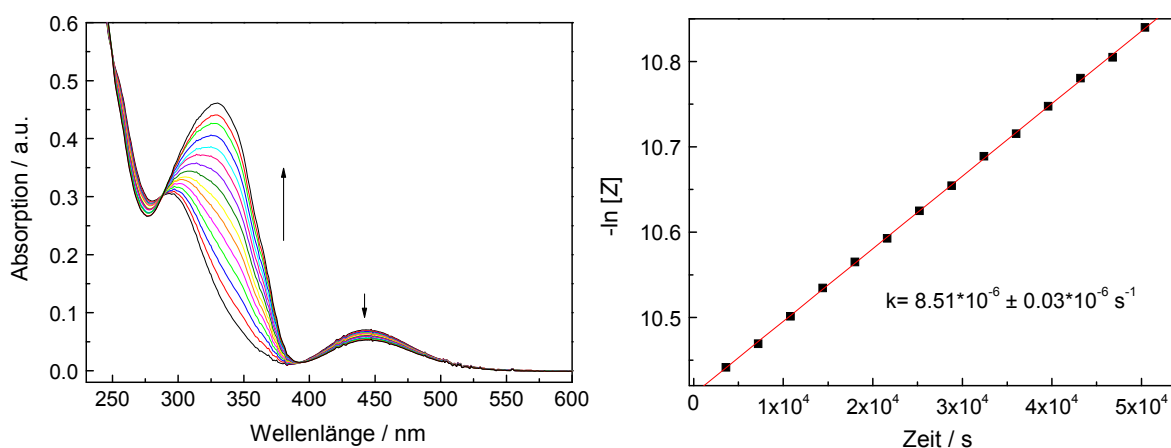


Abbildung 63: Thermische  $29_Z \rightarrow 29_E$  Isomerisierung bei 40 °C ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 3.2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ); rechts: Auftragung von  $-\ln[Z]$  vs.  $t$  und resultierende Geschwindigkeitskonstante  $k = 8.51 \cdot 10^{-6} \pm 0.03 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

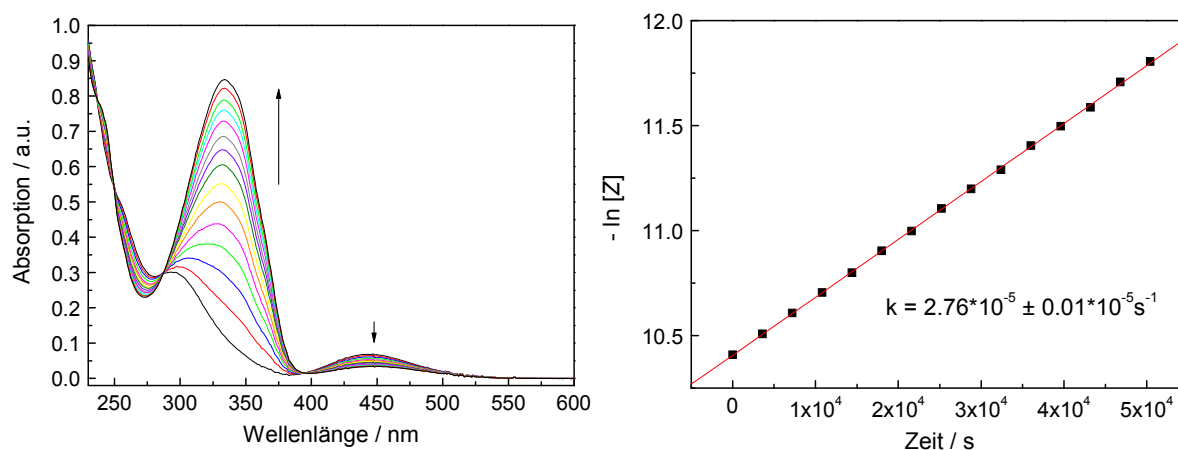


Abbildung 64: Thermische  $29_Z \rightarrow 29_E$  Isomerisierung bei 50 °C ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 3.2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ); rechts: Auftragung von  $-\ln[Z]$  vs.  $t$  und resultierende Geschwindigkeitskonstante  $k = 2.76 \cdot 10^{-5} \pm 0.01 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

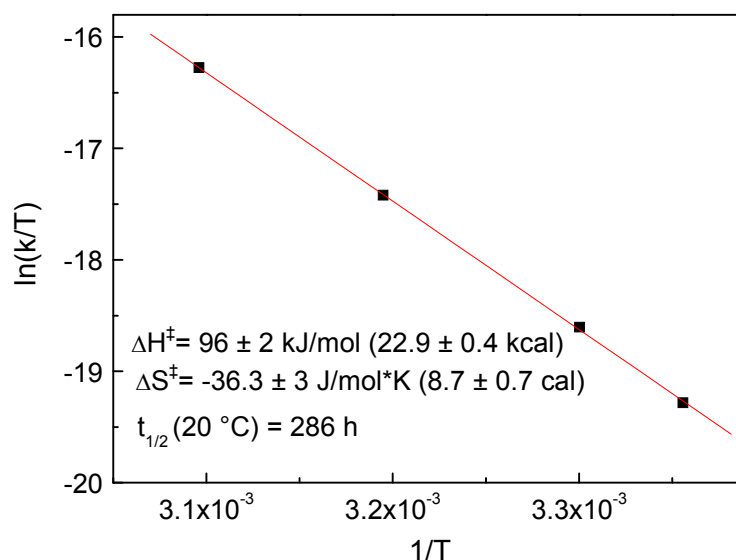


Abbildung 65: van't Hoff Plot und daraus abgeleitet Aktivierungsparameter der thermischen  $Z \rightarrow E$  Isomerisierung.

### 5.2.3 N-Methyl-Spirostilben

Azobenzole als photoadressierbare Einheiten können durch die Wahl der Bestrahlungswellenlänge selektiv von *E* nach *Z* und wieder zurück geschaltet werden. Dies macht sie in vielen Fällen zu den am besten geeigneten Photoschaltern, wenn es um Reversibilität und um große räumliche Veränderungen innerhalb der Schaltvorgänge geht. Ein großes Problem stellt jedoch die thermische Instabilität der *Z*-Verbindung da, so dass eine Anwendung azobenzolhaltiger Verbindungen bei normalen bzw. erhöhten Temperaturen nicht praktikabel erscheint. Ersetzt man die  $\text{N}=\text{N}$  Doppelbindung der Azobenzole durch eine  $\text{C}=\text{C}$  Doppelbindung werden diese Probleme umgangen, denn die *Z*-Form von Stilbenen ist thermisch stabil.

## 5 Photoschaltbare Organokatalysatoren

Die berechneten Strukturen (Abbildung 66) zeigen, dass die *tert*-Butylgruppen auch hier das Stickstoffatom im Piperidinring abschirmen. Allerdings wird deutlich, dass, bedingt durch das olefinische H-Atom im Stilben an Stelle des freien Elektronenpaares im Azobenol, die Geometrie der Doppelbindung verändert wird:

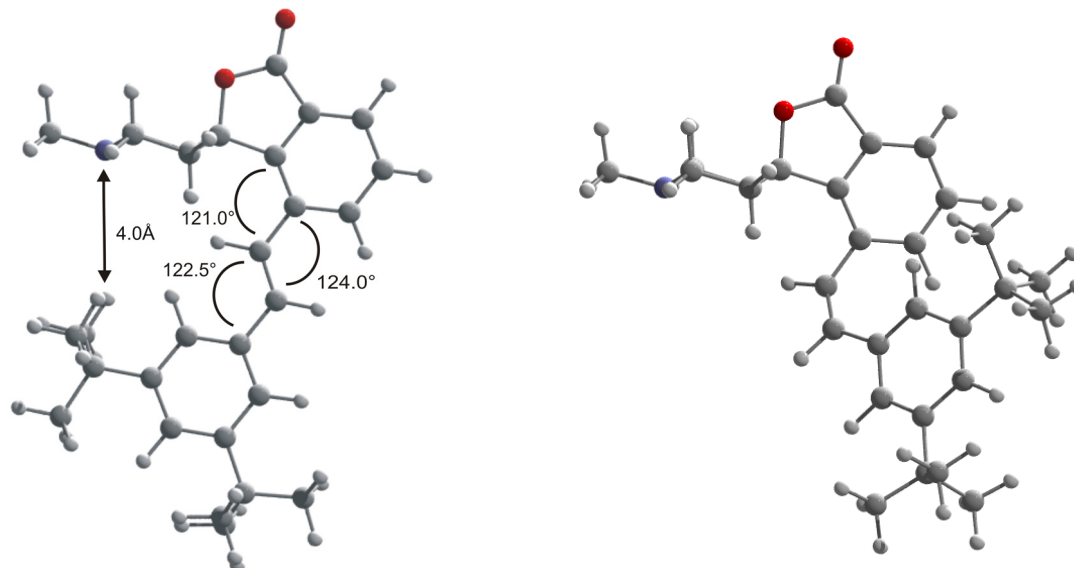


Abbildung 66: PM3-Modelle von **30<sub>E</sub>** (links) und **30<sub>Z</sub>** (rechts) jeweils in der Seitenansicht.

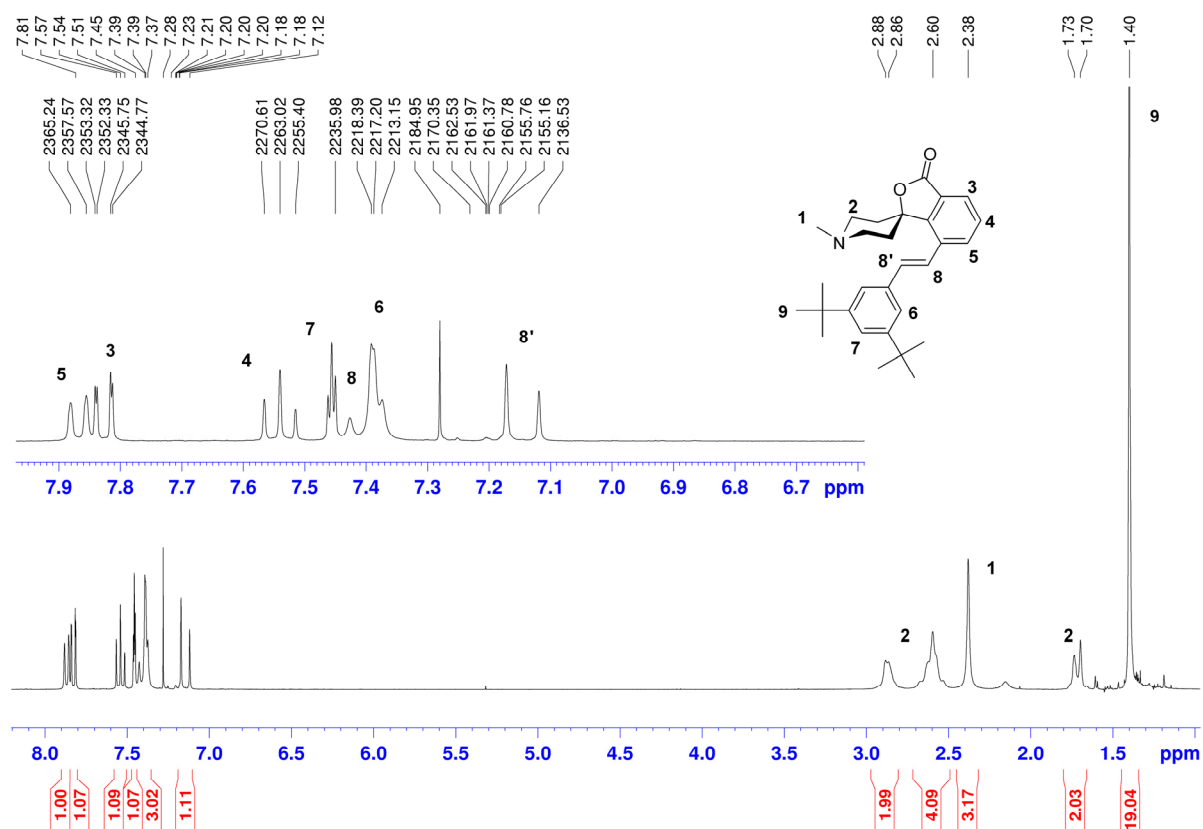


Abbildung 67:  $^1\text{H}$ -NMR von **30<sub>E</sub>** in  $\text{CDCl}_3$  bei 25 °C.



## 5 Photoschaltbare Organokatalysatoren

Der Abstand zwischen dem reaktiven Stickstoff und den Wasserstoffatomen der *tert*-Butylgruppen beträgt  $\sim 4 \text{ \AA}$  und ist damit im Vergleich zu den Azobenzolen **28<sub>E</sub>** ( $2.84 \text{ \AA}$ ) bzw. **29<sub>E</sub>** ( $3.57 \text{ \AA}$ ) etwas vergrößert.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bestätigte die in Abbildung 66 links gezeigte Struktur und zeigt deutlich den Einfluss des Piperidinrings auf die C=C-Doppelbindung. Die olefinischen Wasserstoffe erscheinen als separate Dupletts mit einer Kopplungskonstante von  $^3J = 16 \text{ Hz}$ .

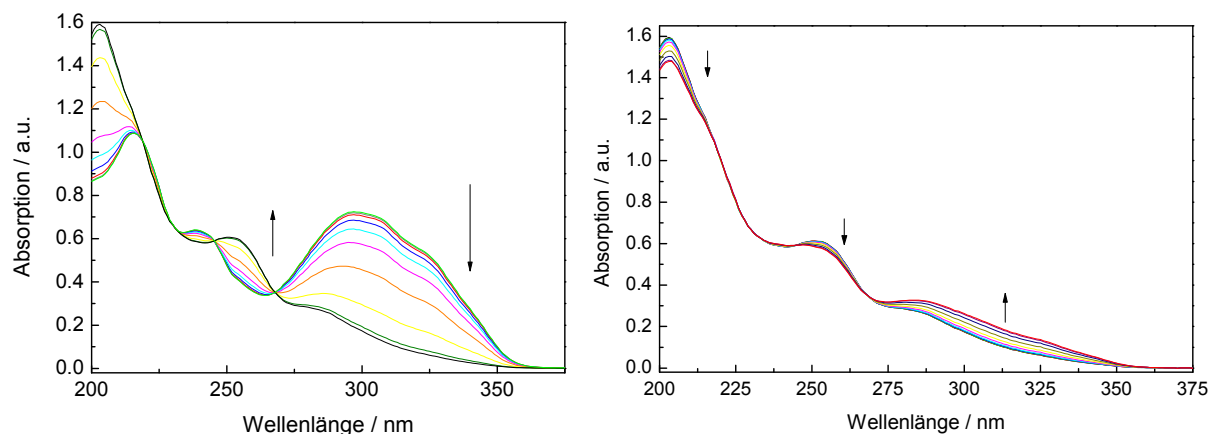


Abbildung 68: **30<sub>E</sub> → 30<sub>Z</sub>** Isomerisierung in Acetonitril durch Bestrahlung mit Licht  $\lambda > 330 \text{ nm}$  (links) und partielle **30<sub>Z</sub> → 30<sub>E</sub>** Umwandlung durch Bestrahlen mit Licht  $\lambda = 254 \text{ nm}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei  $25^\circ\text{C}$  (rechts) ( $c = 1.94 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ).

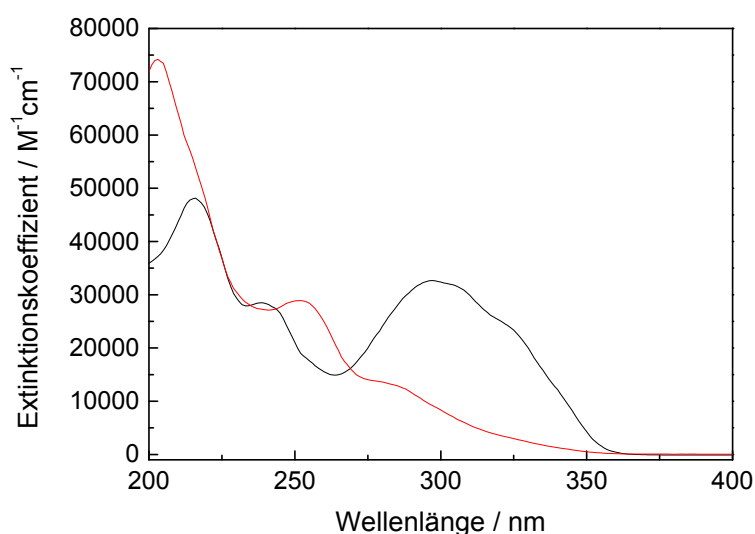
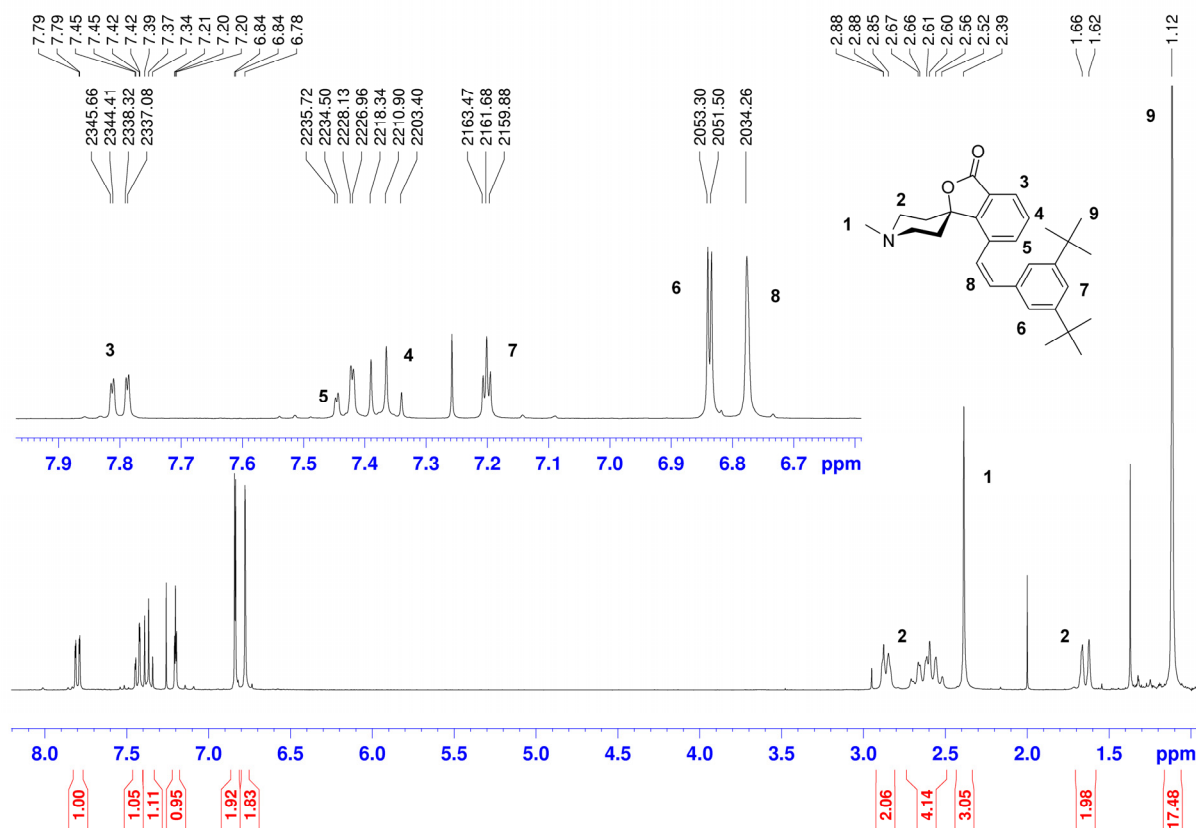


Abbildung 69: UV/Vis –Spektren von **30<sub>E</sub>** (—,  $\epsilon_{298\text{nm}} = 32620 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) und **30<sub>Z</sub>** (---,  $\epsilon_{279} = 13700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) in Acetonitril bei  $25^\circ\text{C}$ .

Durch Bestrahlen mit UV-Licht  $\lambda > 330 \text{ nm}$  wurde das Stilben von der *E* in die *Z*-Form umgewandelt bis ein PSS von (**30<sub>Z</sub> : 30<sub>E</sub>** von 93% : 7%, gemäß HPLC) erreicht wurde (Abbildung 68). Die photochemische Reaktion von *Z* → *E* durch Bestrahlung bei  $250 \text{ nm}$  (Abbildung 68, rechts) erfolgte nur in sehr geringem Maße (**30<sub>Z</sub> : 30<sub>E</sub>** von 78% : 22%), da das *Z*-Isomer bei dieser Wellenlänge nur geringfügig stärker absorbiert als das *E*-Isomer



Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des *Z*-Stilbens **30<sub>Z</sub>** (Abbildung 70) zeigt, ähnlich wie bei Azobenzolen, eine starke Hochfeldverschiebung der meisten aromatischen Wasserstoffsignale (s.  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_6$ ,  $\text{H}_7$ ) aufgrund der im Gegensatz zum *E*-Isomer räumlichen Nähe der beiden Aromaten des Stilbens. Die beiden olefinischen Stilbenwasserstoffe (Nr. 8 in Abbildung 70) sind durch die Nähe des zweiten Arylringes um 0.3 bzw. 0.6 ppm zu höherem Feld verschoben und durch die größere Entfernung zum Piperidin nicht mehr voneinander zu unterscheiden.

### 5.3.1 Basizität

Die Wirkung als Katalysator liegt in den basischen Eigenschaften des Moleküls. Diese Basizität wird durch die Ab- und Entschirmung des Piperidinstickstoffes als reaktives Zentrum in dem Molekül beeinflusst, was sich durch die Bestimmung der  $pK_s$ -Werte der beiden Isomere veranschaulichen lässt. Da Messmethoden in wässrigen Medien mittels pH-Elektroden aufgrund der Unlöslichkeit der hydrophoben Moleküle in Wasser nicht möglich

waren, mussten andere Methoden zur Messung der  $pK_s$ -Werte in organischen Lösungsmitteln herangezogen werden: Die Basizität einer Base B in einem Lösungsmittel S ist definiert durch Gleichung 1 und wird durch ihre Dissoziationskonstante K ausgedrückt (Gleichung 2).



$$K_s = \frac{a(HS^+) a(B)}{a(HB^+)} \quad (2)$$

Da sich die im Gleichgewicht befindenden Ionen in jedem Lösungsmittel anders verhalten, spielt die Wahl des Lösungsmittels eine entscheidende Rolle. Für die Bestimmung der Säurekonstanten  $K_s$  haben sich aprotische polare Lösungsmittel wie z.B. Acetonitril bewährt. Acetonitril hat gegenüber andern aprotischen Lösungsmitteln einige Vorteile: Acetonitril ist ein nur sehr schwach basisches und saures dipolares Lösungsmittel ( $pK_s = \sim 33$ <sup>[15]</sup>) und besitzt eine sehr hohe Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon_r = 36.0$ ). Dies begünstigt die Dissoziation von Ionenpaaren in freie Ionen. Zusätzlich ist die Autoprotolysekonstante klein, so dass es ein gutes, aber dennoch wesentlich schlechter differenzierendes Lösungsmittel als Wasser darstellt. Ein großes Problem organischer Lösungsmittel ist die geringe Solvation und damit verbunden vermehrt auftretende Assoziationsprozesse, wie Homo- (3) und Heterokonjugation (4) der Ionen.



Der einfachste Weg diese Assoziationsprozesse zu minimieren ist das Arbeiten in hochverdünnten Lösungen, wie es z.B. bei der UV/Vis-Spektroskopie erfolgt.<sup>[15]</sup> Um die notwendige Bestimmung der Aktivität der solvatisierten Wasserstoffionen ( $a(HS^+)$ ) (s. Gleichung 2) zu umgehen, wurde das Gleichgewicht zwischen zwei Basen  $B_1$  und  $B_2$  untersucht.<sup>[15]</sup>  $B_1$  soll die zu vermessende Base und  $B_2$  ist eine Referenz- bzw. Indikatorbase, deren  $pK_s$ -Wert in Acetonitril bekannt ist. Damit sich ein Gleichgewicht zwischen den Basen ausbilden kann, dürfen die  $pK_s$ -Werte der Basen nicht mehr als zwei  $pK_s$ -Einheiten voneinander abweichen. Eine der beiden Basen sollte in der neutralen oder protonierten Form eine separierte Absorptionsbande aufweisen, um die Konzentration dieser Spezies aus den aufgenommenen Absorptionsspektren direkt abzulesen zu können. Zu Beginn der Messungen lagen beide Basen als neutrale Formen vor und wurden durch portionsweise Zugabe von Trifluormethansulfonsäure protoniert. Trifluormethansulfonsäure ist eine sehr starke Säure, so dass von einer vollständigen Dissoziation in Acetonitril ausgegangen werden kann.

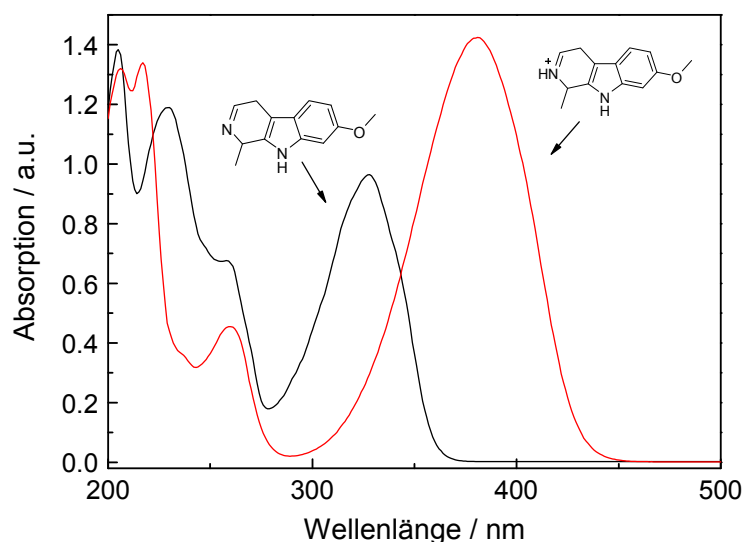


Abbildung 71: UV/Vis-Spektren von Harmalin: als neutrale Form (—,  $\lambda_{\text{max}} = 327 \text{ nm}$ ) und in der protonierten Form (—,  $\lambda_{\text{max}} = 380 \text{ nm}$ ).

Ausgehend von den Literaturwerten für *N*-Methylpiperidin ( $\text{pK}_s = 18.25$ )<sup>[16]</sup> wurde zuerst Harmalin ( $\text{pK}_s = 17.4$ )<sup>[17]</sup> als Referenzbase gewählt. Harmalin absorbiert in seiner neutralen Form bei  $\lambda_{\text{max}} = 327 \text{ nm}$  und die protonierte Form bei  $\lambda_{\text{max}} = 380 \text{ nm}$  (Abbildung 71). Erste Titrationsversuche mit Trifluormethansulfonsäure zeigten, dass so gut wie alle zugegebenen Protonen auf die Referenzbase übertragen wurden, obwohl Harmalin laut Literatur die schwächere Base sein sollte.

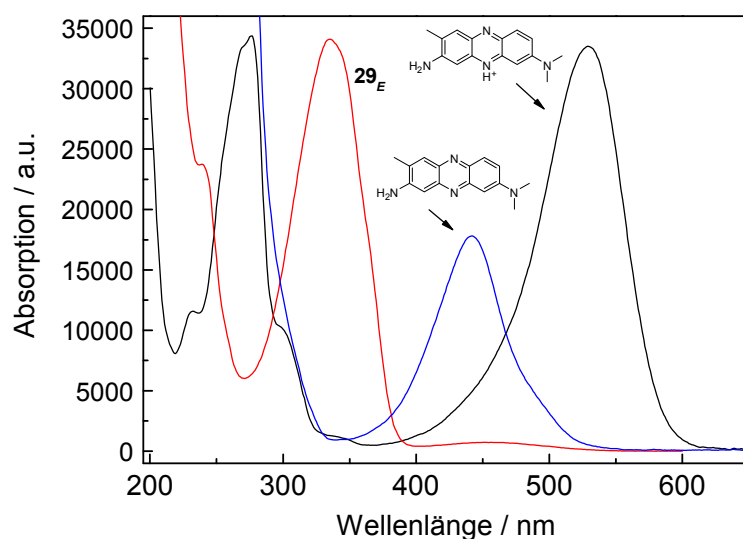


Abbildung 72: UV/Vis-Spektren von Neutralrot in seiner neutralen Form (blau), in der protonierten Form (schwarz) und im Vergleich dazu **29<sub>E</sub>**.

Aus diesem Grund wurde eine geringere Basizität für das Spiroazobenzol angenommen und Neutralrot ( $\text{pK}_s = 15.6$ )<sup>[18]</sup> als eine etwas schwächere Referenzbase gewählt. Neutralrot (**Ind**) absorbiert in seiner neutralen Form bei  $442 \text{ nm}$  und in seiner protonierten Form bei  $529 \text{ nm}$ . Die Absorptionsbande dieser protonierten Form **IndH<sup>+</sup>** ist stark rotverschoben ( $\lambda_{\text{max}} = 529 \text{ nm}$ )

## 5 Photoschaltbare Organokatalysatoren

und überlappt somit weder mit den Azobenzolbanden, noch mit der Bande der neutralen Form **Ind** (Abbildung 72). Das in der Lösung vorliegende Gleichgewicht während der Titration ist in Abbildung 73 dargestellt.

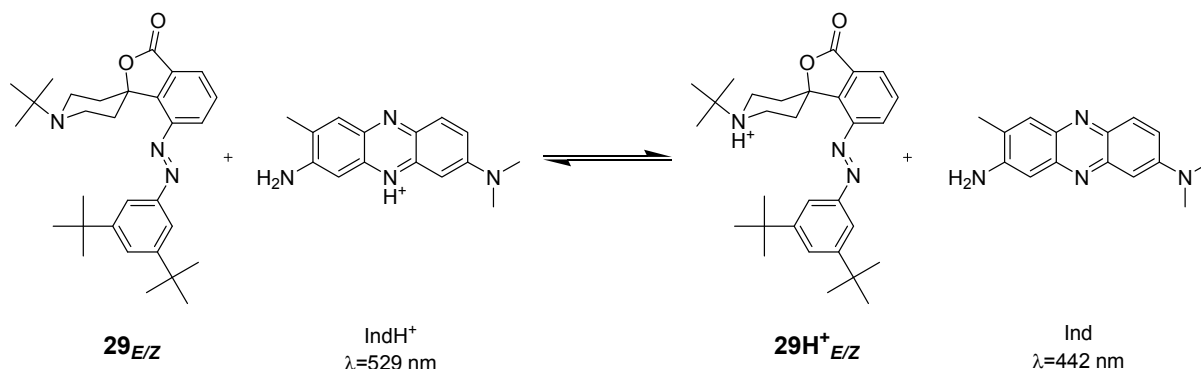


Abbildung 73: Gleichgewicht zwischen der zu messenden Base **29<sub>E/Z</sub>** und der Indikatorbase Neutralrot **Ind** bei der Titration zur Bestimmung der  $\text{pK}_\text{s}$ -Werte in Acetonitril.

Für die Titration wurden die Basen in ihrer neutralen Form in equimolaren Mengen in Acetonitril vorgelegt ( $c = 4.1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ) und die so erhaltene Lösung mit einer Trifluormethansulfonsäurelösung ( $c = 3.15 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ) titriert.

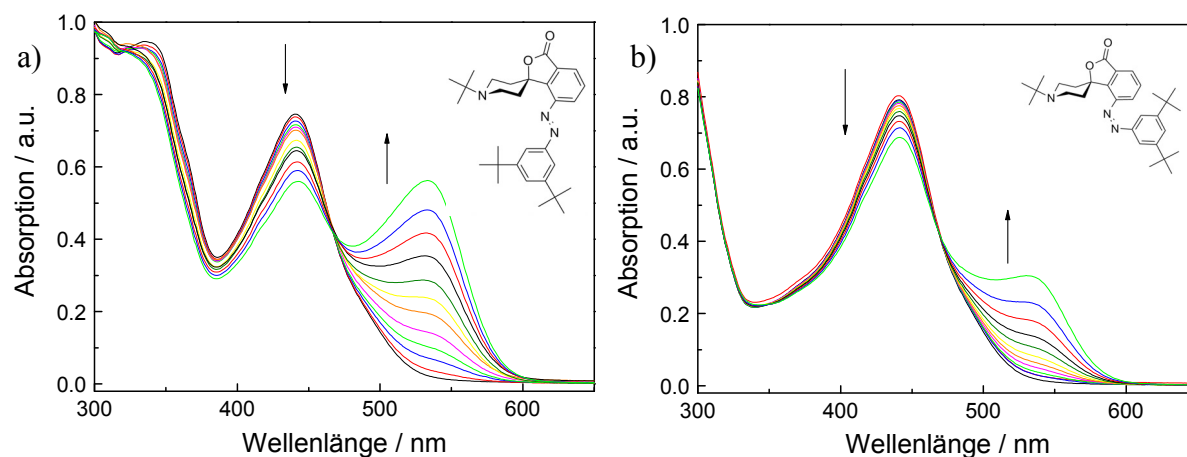


Abbildung 74: UV/Vis-Titration einer Lösung von **29** und Neutralrot als Indikatorbase. Die Bildung der protonierten Form von Neutralrot (**IndH<sup>+</sup>**) bei 534 nm wurde während einer Zugabe von insgesamt 1.1 ml (0.1 ml Einheiten) von TfOH ( $c = 3.15 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) verfolgt. a) **29<sub>E</sub>** und Neutralrot [**29<sub>E</sub>**]<sub>0</sub> = [**Ind**]<sub>0</sub> =  $4.1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  ergaben einen  $\text{pK}_\text{s}$  (**29<sub>E</sub>**) =  $15.9 \pm 0.1$  und b) **29<sub>Z</sub>** und Neutralrot [**29<sub>Z</sub>**]<sub>0</sub> = [**Ind**]<sub>0</sub> =  $4.2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  ergaben einen  $\text{pK}_\text{s}$  (**29<sub>Z</sub>**) =  $16.7 \pm 0.1$ . **29<sub>Z</sub>** wurde als eine photostationäre Mischung (**29<sub>Z</sub>** : **29<sub>E</sub>** = 9 : 1) eingesetzt.

Nach der Zugabe von jeweils 0.1 ml der verdünnten Säure wurde ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen (Abbildung 74). Die Konzentration der protonierten Form der Indikatorbase **IndH<sup>+</sup>** wurde direkt während der Titration mit Hilfe des Lambert-Beerschen-Gesetzes aus den Absorptionsspektren abgelesen (s. Abbildung 74). Anschließend wurden die Konzentrationen der anderen Spezies in der Lösung berechnet und mit ihnen der  $K_\text{s}$  bzw.  $\text{pK}_\text{s}$ -Wert der Spiroazoverbindung **29<sub>Z/E</sub>** bestimmt (s. Gleichungen 5-7).

$$K = \frac{K_s(\text{IndH}^+)}{K_s(29_{Z/E})} = \frac{[29_{E/Z} \text{H}^+][\text{Ind}]}{[29_{E/Z}][\text{IndH}^+]} \quad (5)$$

$$K_s(29_{Z/E}) = \frac{K_s(\text{IndH}^+)[29_{E/Z}][\text{IndH}^+]}{[29_{E/Z} \text{H}^+][\text{Ind}]} \quad (6)$$

$$[\text{IndH}^+] = \frac{\text{Abs}_{534\text{nm}} - [\text{Ind}]_0 \cdot \epsilon_{\text{Ind}(534\text{nm})}}{\epsilon_{\text{IndH}^+(534\text{nm})} - \epsilon_{\text{Ind}(534\text{nm})}} \quad (7)$$

$$K_s(\text{IndH}^+) = 2.51 \cdot 10^{-16} \quad \text{p}K_s(\text{IndH}^+) = 15.6^{[15]}$$

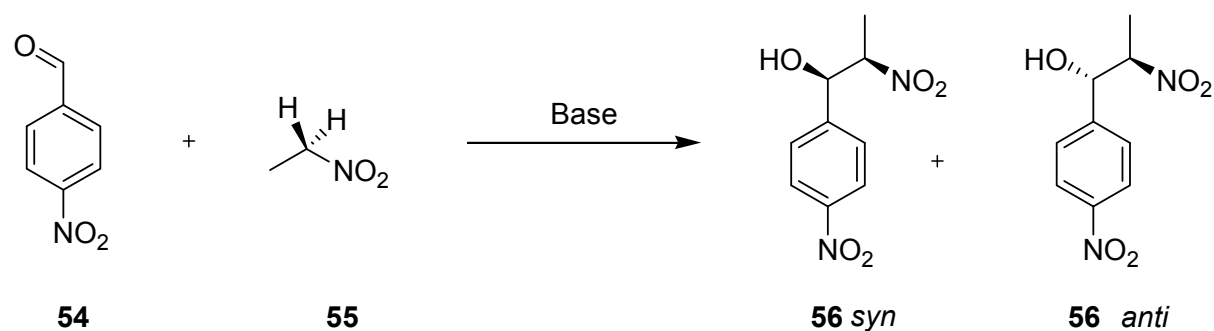
$$\epsilon_{\text{IndH}^+(534\text{nm})} = 33350 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\epsilon_{\text{Ind}(534\text{nm})} = 420 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Die Berechnungen ergaben einen deutlichen Unterschied der Basizitäten der beiden Isomere zueinander: Das *E*-Isomer **29<sub>E</sub>** weist aufgrund der erhöhten sterischen Abschirmung eine niedrigere Basizität ( $\text{p}K_s = 15.9 \pm 0.1$ ) als das entsprechende *Z*-Isomer **29<sub>E</sub>** ( $\text{p}K_s = 16.7 \pm 0.1$ ) auf.

### 5.3.2 Henry-Reaktion

Abstrahiert ein Katalysator das Proton während einer Reaktion von einem Substrat, spielt das Volumen des gesamten Protonendonors eine Rolle. In solch einem Fall stellt die durch den Azobenzolsubstituenten gewährleistete räumliche Abschirmung erst recht eine wirkungsvolle Hinderung dar. Um diese Wirkung zu zeigen, wurden die Azo- und Stilbenspiroverbindungen in ihrer *E*- und *Z*-Form als Katalysatoren für eine generelle Basenkatalyse auf ihre unterschiedlichen katalytischen Aktivitäten hin untersucht. Als Testreaktion diente dabei eine basenkatalysierte Nitroaldolreaktion, die sogenannte Henry-Reaktion.<sup>[19]</sup> Durch Reaktion eines Aldehydes oder Ketons mit einer Alkylnitroverbindung wird eine neue C-C-Einfachbindung aufgebaut. Früher wurden Alkoholate und Hydroxide in alkoholischen oder wässrigen Lösungen als Katalysatoren verwendet. Solche starken Basen werden heutzutage nur noch bei sehr einfachen Substraten verwendet. Weitaus gängigere Basen sind z.B. Guanidin und deren zyklische Derivate oder tertiäre Amine. Generell ist die Wahl der Reaktionsbedingungen und des Katalysators abhängig von den Ausgangsstoffen und den darin vorhandenen weiteren funktionellen Gruppen.<sup>[20]</sup>



Schema 27: Henry-Reaktion von 4-Nitrobenzaldehyd und Nitroethan.

Da die Reaktion ohne Katalysator gar nicht abläuft, war sie als Testreaktion für den photoschaltbaren Katalysator besonders interessant, da alle beobachtet Reaktionsumsätze auf die Aktivität des Katalysators zurückzuführen war. Zusätzlich konnte die Reaktion trotz der Bildung von vier Stereoisomeren gut mit Hilfe von NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Die aromatischen Signale des Eduktes **54** (8.13 und 8.39 ppm) und des Produktes **56** (8.24 ppm und 7.70) sind sehr gut voneinander separiert, so dass die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches zu jeder Zeit bestimmt werden konnte. Auch die Katalysatoren zeigten in dem für die Reaktionsbeobachtung wichtigen Bereich der NMR-Spektren keine störenden Signale. Die Henry-Reaktion folgt dem in Abbildung 75 dargestellten Zyklus einer allgemeinen Basenkatalyse: Die in katalytischen Mengen zugesetzte Base abstrahiert im ersten Schritt das azide Proton des einen Substrates, in diesem Fall des Nitroethans. Dieser Schritt ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der allgemeinen Basenkatalyse, so dass nur die Konzentrationen der Base (K) und des sauren Substrates (AH) Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben und somit im Geschwindigkeitsgesetz aufgeführt sind (s. Gleichung 8).

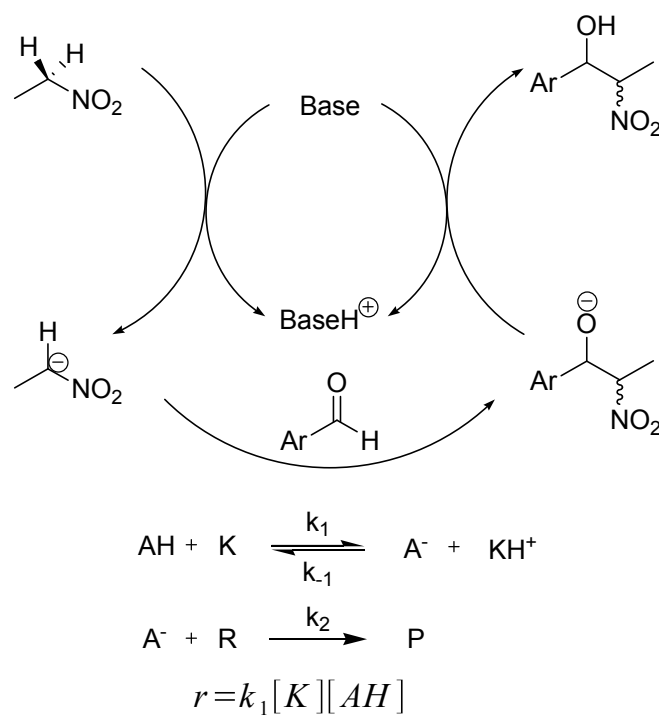


Abbildung 75: Katalysezyklus der generellen Basenkatalyse am Beispiel der Henry-Reaktion. Anschließend greift das deprotonierte Nitroethan nukleophil an das Carbonylkohlenstoff des Aldehyds an. Da keine dirigierenden Gruppen in der Reaktion vorhanden sind, kann dieser Angriff an beiden Seiten des Aldehyds und mit beiden Seiten des Nukleophils geschehen, so dass alle vier Stereoisomere mit gleicher Wahrscheinlichkeit entstehen. Im letzten Schritt gibt der Katalysator das Proton an das gebildete Alkoholat ab und steht für einen erneuten Katalysezyklus zur Verfügung. Die letzten beiden Reaktionsschritte verlaufen sehr schnell, so dass diese keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben.

### 5.3.3 Reaktivität der Spiroverbindungen

Der Reaktionsverlauf der Henry-Reaktion wurde durch NMR-Spektroskopie verfolgt. Dafür wurde 1 eq. 4-Nitrobenzaldehyd und 12 eq. Nitroethan mit 10 mol% Katalysator in THF- $d_8$  in einem NMR-Probenröhrchen umgesetzt und alle 30 min ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. (Abbildung 76 und Abbildung 77 zeigen dies anhand der Beispiele von **28<sub>E</sub>** und **28<sub>E</sub>** : **28<sub>Z</sub>** = 2:8 ).



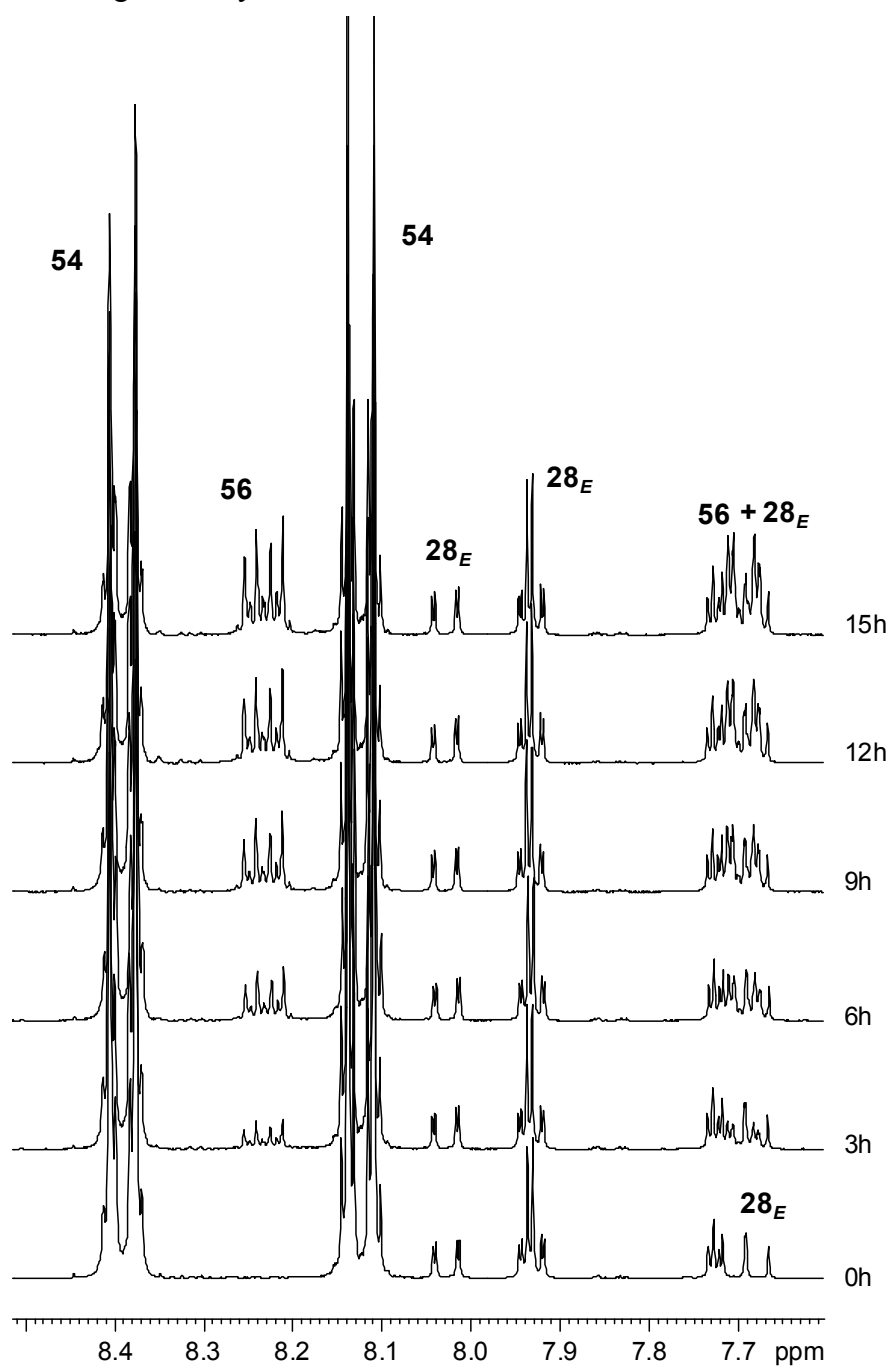


Abbildung 76: Sehr langsame Produktbildung der Henry-Reaktion mit **28<sub>E</sub>** als "ausgeschaltetem" Katalysator verfolgt durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie (Produktsignale bei 8.24 und 7.70 ppm).

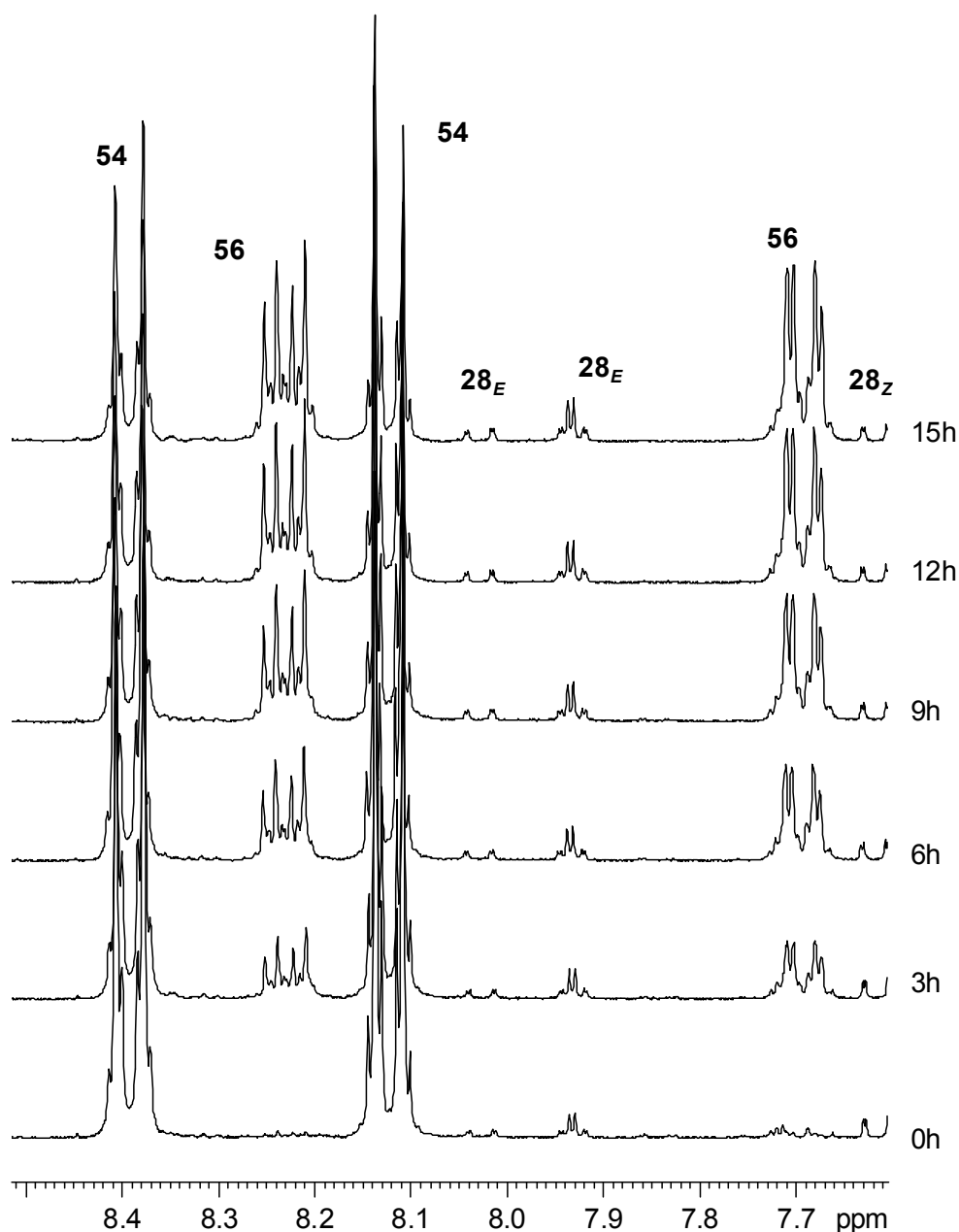


Abbildung 77: Schneller Produktaufbau der Henry-Reaktion mit  $28_Z:28_E = 8:2$  als “eingeschalteter“ Katalysator mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie (Produktsignale bei 8.24 und 7.70 ppm).

Durch den großen Überschuss des Nitroethans liegt eine Reaktionskinetik pseudo-erster Ordnung vor. Durch Auftragen von  $-\ln [\text{Nitroaldehyd}]$  gegen die Zeit  $t$  erhält man eine Gerade, aus deren Steigung die Geschwindigkeitskonstante  $k$  der Henry-Reaktion des jeweiligen Katalysators bei 25 °C bestimmt wurde.

#### 5.3.3.1 *N*-Methyl-Spiroazobenzol

In Abbildung 79 ist der Reaktionsumsatz für den Spiroazokatalysator **28** als *Z* und *E*-Isomer und im Vergleich dazu der Umsatz der Spiroverbindung **46** (hergestellt nach Schema 20 mit  $R=\text{Me}$ ) ohne Azobenzolschalter und der Bromspiroverbindung **31** dargestellt.

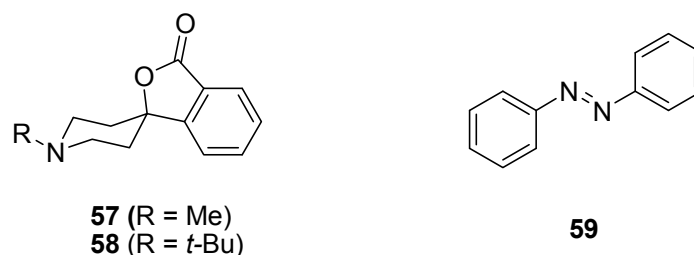


Abbildung 78: Vergleichsmoleküle in der Henry-Reaktion.

Der angeschaltete Katalysator **28<sub>Z</sub>** (▲, Abbildung 79) zeigt einen 4.4-fach höheren Umsatz als die ausgeschaltete *E*-Form **28<sub>E</sub>** (▲, Abbildung 79). Obwohl der Unterschied in der katalytischen Reaktivität zwischen *Z* ("an") und *E* ("aus") relativ gering ist, konnte das Prinzip der Steuerung durch sterische Abschirmung in einem ersten Versuch erfolgreich gezeigt werden. Der ausgeschaltete Katalysator zeigt noch eine Restaktivität, welche wahrscheinlich auf die nicht auszuschließende Restflexibilität des Piperidinringes und damit auf die Inversion am Piperidinstickstoff, sowie die freie Drehbarkeit des Di-*tert*-Butylphenylrestes um die C-N-Bindung zurückzuführen ist (s. Berechnungen Abbildung 41). Zusätzlich ist zu sehen, dass bereits ein Bromatom *ortho* zum Piperidinring **31** (▲, Abbildung 79) die Reaktivität des Katalysators hemmt. **31** reagiert schon ~3-mal langsamer, als die freie Spiroverbindung **57** (▲, Abbildung 79) ohne *ortho*-Substituenten.

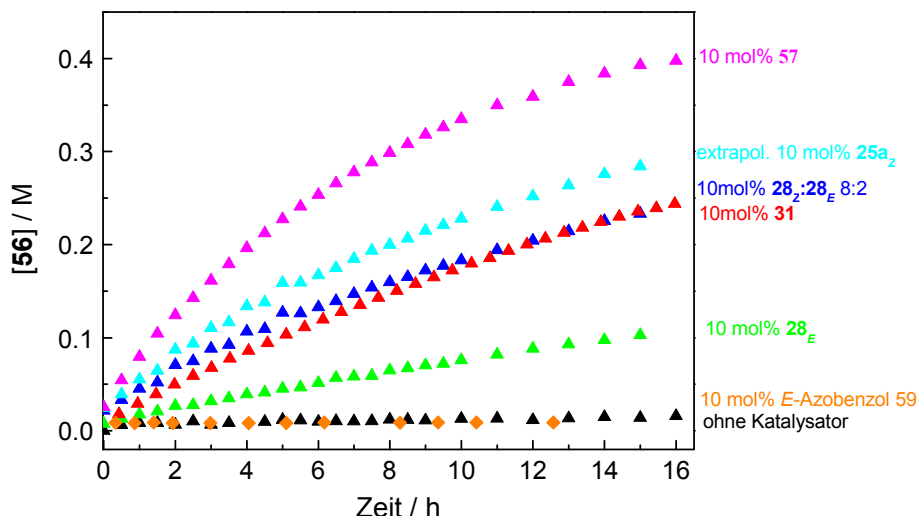


Abbildung 79: Umsatz der Henry Reaktion mit **28** als Katalysator und im Vergleich mit anderen Katalysatoren berechnet aus Konzentrationen abgeleitet aus den <sup>1</sup>NMR-Spektren (s. Abbildung 76 und Abbildung 77).

Um eine Reaktivität ausgehend von der Azobenzoleinheit auszuschließen, wurde die Reaktion mit reinem Azobenzol **59** durchgeführt (◆, Abbildung 79). Dabei wurde kein Umsatz zu den Produkten festgestellt.

	ohne Katalysator	<b>28<sub>E</sub></b>	<b>28<sub>Z</sub></b>	<b>31</b>	Dummy <b>57</b>
$k_{\text{obs}}$ in $\text{s}^{-1}$	$3.90 \cdot 10^{-7}$	$4.96 \cdot 10^{-6}$	$2.15 \cdot 10^{-5}$	$1.61 \cdot 10^{-5}$	$4.74 \cdot 10^{-5}$
$k_{\text{rel}}$	0.07	1	4.4	3.3	9.5

Tabelle 1: Berechnete Geschwindigkeitskonstanten des Katalysatorumsatzes aus Abbildung 79 ( $k_{\text{obs}}$ ) und relative Geschwindigkeiten zur ‐ausgeschalteten‐ Form **28<sub>E</sub>** ( $k_{\text{rel}}$ ).

### 5.3.3.1 *N*-Methyl-Spirostilben

Abbildung 80 zeigt die Aktivität des *N*-Methyl-Spirostilben-Katalysators **30** in der Henry-Reaktion. Die Einführung des Stilbenschalters und die damit verbundene Geometrieänderung (Kapitel 5.2.3) führt zu einer wesentlich schlechteren Abschirmung des aktiven Zentrums im Vergleich zu den Azobenzolschaltern.

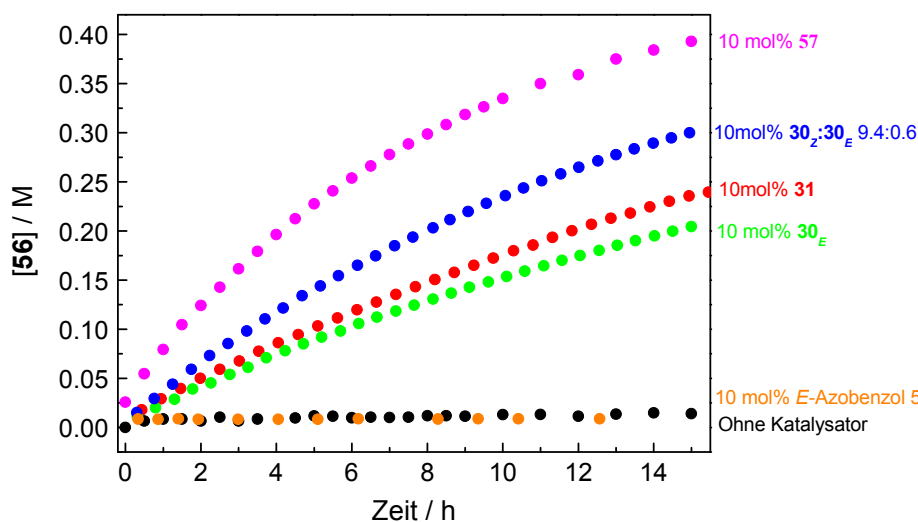


Abbildung 80: Umsatz der Henry Reaktion mit **30** als Katalysator berechnet aus Konzentrationen abgeleitet aus den gemessenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (s. Abbildung 76 und Abbildung 77).

Dies wird besonders deutlich, betrachtet man die Reaktivitäten des *N*-Methylspirostilbens **30** (Abbildung 80) und vergleicht diese mit dem *N*-Methyl-Spiroazobenzol-Katalysator **28** (Abbildung 79). **30** ist schon im ausgeschalteten Zustand (●, Abbildung 80) 2.6 Mal reaktiver als der entsprechende Azobenzolkatalysator **28<sub>E</sub>**. Somit ist auch nur ein kleiner Reaktivitätsunterschied für den angeschalteten Katalysator **30<sub>Z</sub>** (●, Abbildung 80) zu beobachten. **30<sub>Z</sub>** katalysiert die Reaktion nur doppelt so schnell wie **30<sub>E</sub>**. Das Z-Stilben **30<sub>Z</sub>** ( $k = 2.54 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , s. Tabelle 2) katalysiert jedoch die Reaktion insgesamt besser als der entsprechende Azobenzol-Katalysator **28<sub>Z</sub>** ( $k = 2.15 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , s. Tabelle 1).

	ohne Katalysator	<b>30<sub>E</sub></b>	<b>30<sub>Z</sub></b>	<b>31</b>	Dummy <b>57</b>
$k_{\text{obs}}$ in s <sup>-1</sup>	$3.90 \cdot 10^{-7}$	$1.29 \cdot 10^{-5}$	$2.54 \cdot 10^{-5}$	$1.61 \cdot 10^{-5}$	$4.74 \cdot 10^{-5}$
$k_{\text{rel}}$	0.03	1	2	1.3	3.7

Tabelle 2: Berechnete Geschwindigkeitskonstanten des Reaktionsumsatzes aus Abbildung 80 ( $k_{\text{obs}}$ ) und relative Geschwindigkeiten zu der ‐ausgeschalteten‐ Form **30<sub>E</sub>** ( $k_{\text{rel}}$ ).

Die Ergebnisse der Reaktivitätsuntersuchungen an dem Stilbenkatalysator **30** zeigen deutlich, dass der Stilbenshalter, durch die in Kapitel 5.2.3 beschriebene Veränderung in der Geometrie im Molekül und der damit verbundenen Abstandsvergrößerung von dem Piperidinstickstoff zu den abschirmenden *tert*-Butylgruppen, im Vergleich zu dem Azobenzolschalter zu einer Verschlechterung der Abschirmung im ausgeschalteten Zustand (**30<sub>E</sub>**) führt. Aus diesem Grund wurden weitere Optimierungen an dem Katalysatorsystem mit einem Azobenzol als Photoschalter durchgeführt.

#### 5.3.3.2 *N*-*tert*-Butyl-Spiroazobenzol

Die noch im *E*-*N*-Methylspiroazobenzo **28<sub>E</sub>** vorhandene katalytische Restaktivität in der Henryreaktion ist wahrscheinlich neben der schnellen Rotation des Di-*tert*-Butylphenylsubstituenten, auf die Inversion des Stickstoffes im Piperidinring zurückzuführen. Eine Vergrößerung des *N*-Alkylrestes von Methyl auf *tert*-Butyl führt zu einer Destabilisierung der am Piperidinstickstoff invertierten Verbindung und sorgt somit für eine Bevorzugung der *tert*-Butylgruppe in der äquatorialen Position (s. Kapitel 5.2.2). Somit nimmt das freie Elektronenpaar des Stickstoffes die axiale Position ein und kann wirksam von dem Azobenzolsubstituenten abgeschirmt werden. Abbildung 81 zeigt den katalytische Aktivität des am Piperidinstickstoffes sterisch beladeneren Katalysators **29**, im Vergleich dazu den entsprechenden Spirovorläufer **32** (■, Abbildung 81) sowie die Spiroverbindung ohne Photoschalter **58** (■, Abbildung 81). Testreaktion war wieder die Henry-Reaktion gemäß Abschnitt 5.3.2.

Die Verwendung des größeren *N*-Substituenten senkte die Restaktivität des ausgeschalteten Katalysators **29<sub>E</sub>** (■, Abbildung 81) bis fast auf das Niveau einer katalysatorfreien Reaktionsführung herab. Wurde nun der Schalter ‐umgelegt‐, d.h. katalytisch aktiveres **29<sub>Z</sub>** (■, Abbildung 81) verwendet, erfolgte die Reaktion 11.5 Mal schneller als mit dem ‐aus‐geschalteten Katalysator **29<sub>E</sub>** (s. Abbildung 81, Tabelle 3). Auch hier ist der Einfluss des Bromsubstituenten in der *ortho* Position zum Piperidinring deutlich zu sehen: Im Vergleich zu der ‐freien‐ Spiroverbindung **58** ist dieser 7.6 Mal langsamer. Der Vergleich der *N*-

## 5 Photoschaltbare Organokatalysatoren

Methylspiroverbindungen mit den *N*-*tert*-Butyl-Spiroverbindungen zeigte, dass sich durch die Vergrößerung des Restes am Piperidinstickstoffes die Unterschiede in der Reaktivität der an- und ausgeschalteten Katalysatoren deutlich verbessert haben: insbesondere wurde die latente Restaktivität der *E*-Katalysatoren erheblich herabgesetzt.

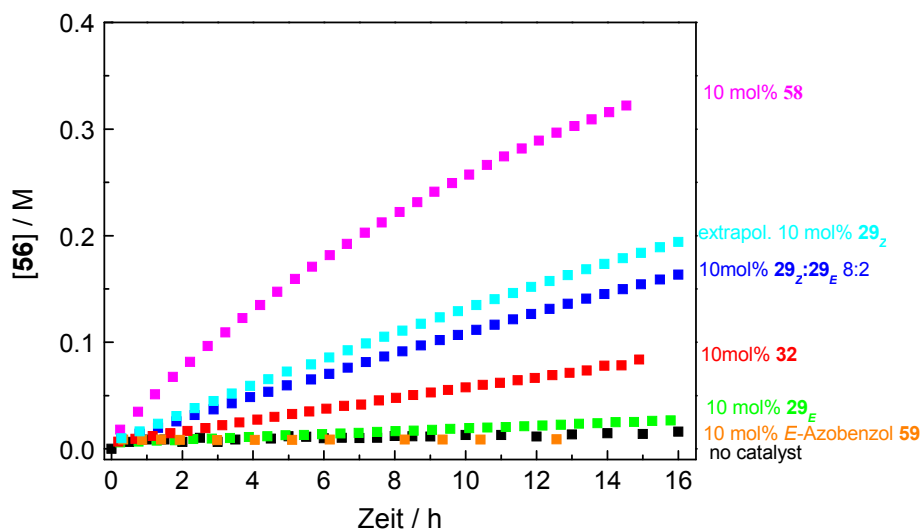


Abbildung 81: Reaktionsumsatz der Henry Reaktion mit **29** als Katalysator berechnet aus den Konzentrationen, abgeleitet aus den gemessenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (s. Abbildung 76 und Abbildung 77).

	ohne Katalysator	<b>29<sub>E</sub></b>	<b>29<sub>Z</sub></b>	<b>32</b>	Dummy <b>58</b>
$k_{\text{obs}}$ in $\text{s}^{-1}$	$3.90 \cdot 10^{-7}$	$9.63 \cdot 10^{-7}$	$1.27 \cdot 10^{-5}$	$3.99 \cdot 10^{-6}$	$3.03 \cdot 10^{-5}$
$k_{\text{rel}}$	0.4	1	13.2	4.1	31.5

Tabelle 3: Berechnete Geschwindigkeitskonstanten des Katalysatorumsatzes aus Abbildung 81 ( $k_{\text{obs}}$ ) und relative Geschwindigkeiten zu der „ausgeschalteten“ Form **30<sub>E</sub>** ( $k_{\text{rel}}$ ).

Die Ergebnisse der Reaktivitätsuntersuchungen zeigen, dass durch den Austausch des *N*-Methylrestes gegen einen *tert*-Butylrest ein deutlich wirksamerer photoschaltbarer Katalysator erzielt wurde. Zwar wurde die Gesamtreaktivität des angeschalteten Katalysators ( $k = 1.27 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  für *N*-*tert*-Butyl **29<sub>Z</sub>** vs.  $2.15 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  für *N*-Methyl **28<sub>Z</sub>**) reduziert, aber entscheidend ist die Realisierung einer deutlich geringeren Restaktivität der inaktiven *E*-Verbindung ( $k = 9.63 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  für *N*-*tert*-Butyl **29<sub>Z</sub>** vs.  $4.96 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  für *N*-Methyl **28<sub>Z</sub>**) und damit ein „echter“ Auszustand.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass eine Änderung der Basizität durch Schalten der Azobenzoleinheit im Katalysator eine erhebliche Auswirkung auf die Aktivität der Moleküle als Basenkatalysator hat. Der Unterschied der Basizität, ausgedrückt durch die  $\text{pK}_{\text{s}}$ -Werte, ist

im Vergleich zu den Reaktivitätsunterschieden in der Henry-Reaktion eher klein. Dies kann aber durch den geringen Platzanspruch des Wasserstoffatoms als Elektrophil erklärt werden. Die Tatsache, dass dennoch dieser Unterschied in der Basizität festgestellt werden konnte, deutet auf eine starke Abschirmung des reaktiven Zentrums in dem “aus“-geschalteten Zustand hin.

### 5.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das Design und die Synthese eines neuartigen photoschaltbaren Katalysators bzw. Base beschrieben. Schon mit der ersten Generation, des *N*-Methylspiroazobenzols **28**, wurde das Konzept der sterischen Abschirmung des katalytisch aktiven Zentrums erfolgreich gezeigt: In einer Testreaktion wurden deutliche Reaktivitätsunterschiede festgestellt, der “aus“-geschaltete Katalysator zeigte jedoch eine gewisse Restaktivität. Durch den Austausch der Methyl- am Piperidinstickstoff gegen eine *tert*-Butylgruppe wurde nicht nur der Reaktivitätsunterschied zwischen den beiden Formen stark verbessert, sondern vor allem auch die Aktivität des inaktiven *E*-Katalysators herabgesetzt, da durch den sterisch anspruchsvolleren Substituenten die Inversion am Piperidinstickstoff unterbunden wurde. Die immer noch verbleibende, wenn auch sehr geringe, Restaktivität des *E-tert*-Butyl-Spiroazobenzols **29**, ist vermutlich auf die Rotation des *di-tert*-Butylphenylsubstituenten am Azobenzol zurückzuführen. Diese Restreaktivität soll in weiterführenden Arbeiten durch Einführen eines noch sterisch anspruchsvolleren Substituenten, welcher auch bei Rotation um die C-N-Bindung zu jedem Zeitpunkt das reaktive Zentrum abschirmt, vollständig eliminiert werden.

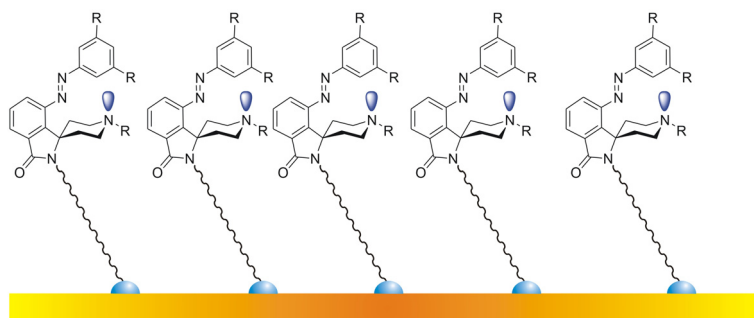


Abbildung 82: Schematisch Anbindung des photoschaltbaren Katalysators auf Oberflächen hier über einen Lactamring

Desweiteren soll versucht werden, diesen Katalysator durch Einführung entsprechender Substituenten an eine Oberfläche anzuknüpfen. Als potentielle Anknüpfungsstellen dienen der Rest am Piperidinstickstoff und der fünfgliedrige Lactonring. Diese Immobilisierung des Katalysators führt zu einer besseren Adressierbarkeit des Photoschalters bei der Bestrahlung mit Licht, sowie einer leichteren Abtrennung des Reaktionsgemisches. Als letzter Punkt sollen

## 5 Photoschaltbare Organokatalysatoren

---

Untersuchungen über die Nutzung dieser Katalysatoren, sei es in Lösung oder auf einer Oberfläche, als Polymerisationskatalysatoren durchgeführt werden. In Kombination mit Thioharnstoffen könnten diese Moleküle als photoschaltbare Katalysatoren für die ringöffnenden Lactidpolymerisationen genutzt werden.<sup>[21]</sup>



## 5.5 Experimenteller Teil

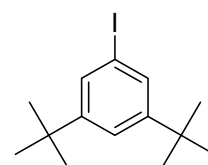
### General Methods

Solvents and starting materials were used as received. toluene and THF were distilled under an argon atmosphere over  $\text{NaAlEt}_4$  or sodium prior to use. Dry DMF was purchased from Acros. All reactions were performed in an argon atmosphere. Column chromatography was carried out with 130 – 400 mesh silica gel. NMR spectra were recorded on a 400 MHz (100.6 MHz for  $^{13}\text{C}$ ) Bruker AV 400 or on a 300 MHz (75.6 MHz for  $^{13}\text{C}$ ) Bruker DPX 300 spectrometer at 27 °C using residual protonated solvent signals as internal standard ( $^1\text{H}$ :  $\delta(\text{CDCl}_3) = 7.24$  ppm,  $\delta(\text{CD}_3\text{CN}) = 1.94$  ppm,  $\delta(\text{THF}) = 3.54$  ppm and  $^{13}\text{C}$ :  $\delta(\text{CDCl}_3) = 77.0$  ppm,  $\delta(\text{CD}_3\text{CN}) = 1.32$  ppm). Mass spectrometry was performed on Bruker-Esquire 3000 (ESI, Ionentrapp-MS, potential 4500V) or Bruker-Apex III (FTICR-MS, ESI-HRMS) and on Thermo LTQ FT instrument (ESI, ESI-HRMS: additives of mixtures of  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$  75/25 + 0.5% formic acid) or MSI concept 1H (EI, 70 eV ionization) as well as on a QSTARXL Applied Q-TOF with a ISV of 950 V. HPLC separations were performed with Shimadzu LC-10A systems equipped with a photodiode array detector (PAD or DAD) or with Waters Alliance systems (mixtures and gradient mixtures of acetonitrile/water) equipped with 150 x 2 mm Luna columns (3  $\mu\text{m}$ , phenyl-hexyl material). The Waters systems consisted of a Waters Separations Module 2695, a Waters Diode Array detector 996 and a Waters Mass Detector ZQ 2000. Conditions are specified when describing the corresponding substances. UV/Vis spectra were recorded, using quartz cuvettes of 1 cm length on a Cary 50 spectrophotometer equipped with a Peltier-thermostated cell holder at  $25 \pm 0.05$  °C. All solvents employed in optical spectroscopy were of spectrophotometric grade. Analytical irradiation experiments were performed on degassed solutions (Argon for 5 min,  $2\text{--}4 \cdot 10^{-5}$  M) in  $\text{CD}_3\text{CN}$  using a LOT-Oriel 1000 W medium-pressure xenon lamp (XBO) equipped with an interference filter ( $\lambda_{\text{max T}} = 365$  nm @ 10% T, FWHM = 10 nm) or with two cut-off filters resulting in a narrow spectral window ( $\lambda_{\text{max T}} = 365$  nm @ 35% T, FWHM = 42 nm). For photochemical  $Z \rightarrow E$  isomerization a cut-off filter  $\lambda_{\text{max}} > 400$  nm @ T = 65% (for azobenzenes) and a interference filter  $\lambda_{\text{max}} = 254$  nm @ T = 33% (for stilbene) was used. The rate constants of the thermal  $Z \rightarrow E$  isomerization at different temperatures were obtained by plotting  $-\ln [Z]$  calculated from UV/Vis spectra versus time. Activation parameters were determined by plotting  $\ln(k/T)$  versus  $1/T$  (Van't Hoff plot).

3,5-Di-*tert*-butyl-iodobenzene **46**. 3,5-Di-*tert*-butylbromobenzene<sup>[7]</sup> **45**

(0.40 g, 20 mmol) was dissolved in 160 mL of THF and cooled to -78 °C.

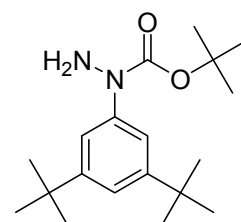
Then *n*-butyl lithium (16.5 mL, 1.6 M in hexane, 26 mmol) was added and the solution was stirred at -78 °C for 1 h. Iodine (6.69 g, 26 mmol) was



dissolved in THF and added at -78 °C. The cooling bath was removed and the colored solution was stirred at room temperature overnight. After washing with aqueous Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-solution and drying over MgSO<sub>4</sub>, 6.24 g of the product was obtained as a colorless oil, which solidified upon standing (99%). *R*<sub>f</sub> (Hex/EA 10/1) = 0.66. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 7.51 (d, 2H, Ar-*H*), 7.35 (s, 1H, Ar-*H*), 1.28 (s, 18H, *t*-Bu-*H*). MS (EI, 20 °C): *m/z* = 316 ([M]<sup>+</sup>), 207 ([M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>). GC: 87.9 % peak area.

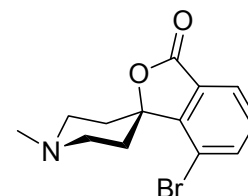
*1-tert*-Butoxycarbonyl-*1*-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)hydrazine **48**.

Following a procedure developed by Wolter et al.<sup>[22]</sup>, 3,5-di-*tert*-butyl-iodobenzene **46** (1.43 g, 8.25 mmol), *tert*-butyl-carbazate (1.32 g, 10 mmol), CuI (22 mg, 0.12 mmol), 1,10-phenanthroline (170 mg, 0.9 mmol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3.72 g, 11.5 mmol), and 8.5 mL of dry DMF were



mixed in a dried Schlenk tube and heated at 80 °C for 23 h. After cooling to room temperature the solvent was evaporated and the crude mixture was purified by column chromatography (silica gel, gradient Hex/EA 7/1 → 5/1) to obtain 1.30 g of the product as a yellow oil, which slowly solidified upon standing (49 %). *R*<sub>f</sub> (Hex/EA 5/1) = 0.16. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ (ppm) = 7.31 (d, 2H, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, Ar-*H*), 7.16 (t, 1H, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, Ar-*H*), 1.48 (s, 9H, *t*-Bu-*H*), 1.30 (s, 18H, *t*-Bu-*H*). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 74.5 MHz): δ (ppm) = 150.9, 119.3, 118.7, 81.8, 35.3, 31.8, 28.8. MS (EI, 45 °C): *m/z* = 320 ([M]<sup>+</sup>), 262 ([M - C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 220 ([M - CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]). HRMS (ESI pos.): *m/z* = 343.2355, (calc. 343.2355 for C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Na).

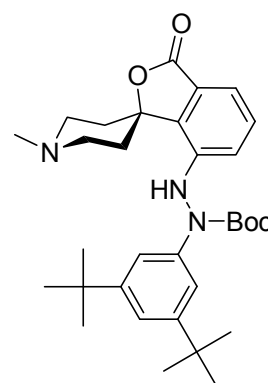
*N*-Me-Bromo-Spirocompound **31**. The synthesis of bromospirocompound **31** was inspired by the procedures developed by Gohier et al.<sup>[23]</sup> and Parham et al.<sup>[24]</sup>. To a solution of tetramethylpiperidine (22.5 mL, 132 mmol) in 100 mL of dry THF were added 82 mL of *n*-butyl lithium (1.6 M in hexane, 132 mmol) at -



5 °C. After 1 h and cooling to -50 °C a solution of 3-bromo benzoic acid (12.06 g, 60 mmol) **33** in 30 mL of dry THF was added and stirred at -50 °C for 10 min. *N*-Methyl-4-piperidinon (28 mL, 240 mmol) in 25 mL of THF was added and the solution was stirred at -50 °C for 1 h. After stirring for 1 h at room temperature, the reaction was quenched with 1M HCl, resulting in a pH ~ 2 and stirred at room temperature overnight. The THF was evaporated and

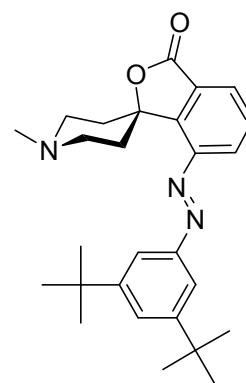
the aqueous phase was washed with diethyl ether (200 mL) twice. The aqueous phase was adjusted to basic pH with solid  $\text{NaHCO}_3$  and washed again with diethyl ether several times. The combined organic phases were washed with saturated aqueous  $\text{NaHCO}_3$  solution and water. After drying over  $\text{MgSO}_4$  and evaporation of the solvent, the crude product was obtained as a colorless solid. Dissolution in methylene chloride and repetitive washing with ~ 800 mL of saturated aqueous  $\text{NaHCO}_3$ , followed by drying and evaporation of the solvent gave the product as nearly colorless solid in 16% yield (2.5 g).  $R_f$  (methylene chloride/MeOH 10/1) = 0.4.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.80 (dd,  $^4J = 1$  Hz,  $^3J = 7.6$  Hz, 1H, Ar-*H*), 7.78 (dd,  $^4J = 1$  Hz,  $^3J = 7.8$  Hz, 1H, Ar-*H*), 7.39 (t,  $^3J = 7.7$  Hz, 1H, Ar-*H*), 3.0 (broad m, 4H, pip-*H*), 2.62 (broad m, 2H, pip-*H*), 2.44 (s, 3H, - $\text{CH}_3$ ), 1.60 (d, 2H,  $^3J = 16$  Hz, pip-*H*).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 74.5 MHz):  $\delta$  (ppm) = 167.6, 146.8, 138.8, 131.1, 128.3, 125.2, 116.4, 95.9, 51.4, 46.0, 32.3. MS (EI, 90 °C):  $m/z$  = 296 ( $[\text{M}]^+$ ), 216 ( $[\text{M} - \text{Br}]^+$ ), 129. HRMS (ESI pos.): 318.01004, (calculated 318.01002 for  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_1\text{O}_2\text{NaBr}$ ).

*N*-Methyl-Hydrazo-Spirocompound **49**. The coupling was effected following a procedure developed by Lim et al.<sup>[8]</sup> Bromo-Spirocompound **28** (75 mg, 0.26 mmol), 1-*tert*-butoxycarbonyl-1-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)hydrazine **48** (102 mg, 0.309 mmol),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (3 mg, 0.02 mmol),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (138 mg, 0.4 mmol), tri-*tert*-butyl phosphine (3 mg, 0.014 mmol) and 3.2 mL of toluene were mixed under an argon atmosphere in a sealed tube and stirred at room temperature for 0.5 h. Then the suspension was heated at 120 °C for 2 h. After cooling to



room temperature and diluting with methylene chloride, the reaction mixture was filtered through celite and the solvent was evaporated. Column chromatography (silica gel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  30/1) provided 77 mg of the product as colorless oil (55%).  $R_f$  (methylene chloride/MeOH 10/1) = 0.6.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.37 (m, 2H, Ar-*H*), 7.31 (d,  $^4J = 1.6$  Hz, 2H, Ar-*H*), 7.18 (t,  $^4J = 1.6$  Hz, 1H, Ar-*H*), 7.11 (dd,  $^3J = 7.5$  Hz,  $^4J = 1.2$  Hz, 1H, Ar-*H*), 6.90 (s, 1H, N-*H*), 2.92 (broad d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2H, pip-*H*), 2.70 (m, 2H, pip-*H*), 2.57 (broad t,  $^3J = 10$  Hz, 2H, pip-*H*), 2.40 (s, 3H, - $\text{CH}_3$ ), 1.74 (broad d,  $^3J = 13.5$  Hz, 2H, pip-*H*), 1.41 (s, 9H, - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -*H*), 1.28 (s, 18H- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -*H*).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100.62 MHz):  $\delta$  (ppm) = 169.5, 153.9, 150.9, 142.5, 141.2, 136.9, 130.6, 126.8, 119.4, 117.4, 117.2, 116.7, 83.1, 82.5, 53.3, 51.6, 46.1, 34.9, 31.3, 28.2. MS (EI, 150 °C):  $m/z$  = 535 ( $[\text{M}]^+$ ), 435 ( $[\text{M} - \text{Boc}]^+$ ), 185. HRMS (ESI pos.): 536.34844, (calculated 536.34827 for  $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{N}_3\text{O}_4$ ).

*N*-Methyl-Azo-Spirocompound **28**. **28** was synthesized similarly to the procedure developed by Lim et al.<sup>[9]</sup>. Boc-hydrazo-Spirocompound **49** (100 mg, 0.19 mmol), CuI (54 mg, 0.27 mmol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (90 mg, 0.27 mmol) and 3 mL of dry DMF were mixed in a dried Schlenk tube and heated at 140 °C for 3 h. The mixture was diluted with methylene chloride and the solvent evaporated. After column chromatography (silica gel, Hex/EA 3/1+ 1Vol% NEt<sub>3</sub>) 48 mg of the product was gained as an orange solid (58%). R<sub>f</sub> (Hex/EA 2/1 + NEt<sub>3</sub>) = 0.36. <sup>1</sup>H-NMR

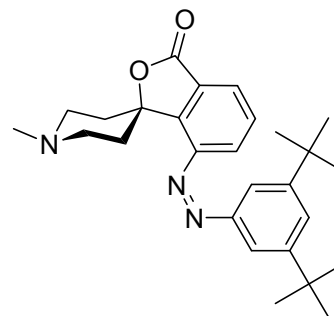


(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.94 (m, 2H, Ar-*H*), 7.84 (d, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.60 (m, 2H, Ar-*H*), 2.85 (broad m, 4H, pip-*H*), 2.53 (broad m, 2H, pip-*H*), 2.34 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1.77 (d, <sup>3</sup>J = 11Hz, 2H, pip-*H*), 1.39 (s, 18H, *t*-Bu-*H*). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.62 MHz):  $\delta$  (ppm) = 169.3, 152.8, 152.2, 146.1, 130.2, 127.7, 126.3, 120.0, 117.9, 109.8, 85.9, 51.8, 46.1, 36.0, 35.1, 31.3. MS (EI, 125 °C): *m/z* = 433 ([M]<sup>+</sup>). HRMS (ESI pos.): 434.28009, (calculated 434.28019 for C<sub>27</sub>H<sub>36</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>). HPLC (MeOH/10mmol TEAA pH 6.5 = 85/15, Nucleodur 100-5C18ec. 4 mm i.d.) = 14.44 min, 97%.

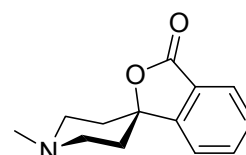
*Crystal data for 28<sub>E</sub>*: [C<sub>27</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>], from acetonitrile, *M<sub>r</sub>* = 433.58, orange prism, crystal size: 0.085×0.055×0.015 mm<sup>3</sup>; *a* = 13.051(7), *b* = 9.533(5), *c* = 20.391(11) Å,  $\beta$  = 101.09(3)°, *U* = 2490(2) Å<sup>3</sup>, *T* = 100 K, monoclinic, space group *P*2<sub>1</sub>/*c* (No. 14), *Z* = 4,  $\rho_{\text{calcd}}$  = 1.16 g cm<sup>-3</sup>, *F*(000) = 936, Bruker-AXS X8 Proteum diffractometer,  $\lambda$ (Cu K $\alpha$ ) = 1.54178 Å,  $\mu$  = 0.58 mm<sup>-1</sup>, 39082 measured and 3906 independent reflections (*R*<sub>int</sub> = 0.17), 1801 with *I* > 2σ(*I*),  $\theta_{\text{max}}$  = 68.9°, apparent *T*<sub>min/max</sub> = 0.801 (*SADABS*), direct methods (*SHELXS-97*) and least-squares refinement (*SHELXL-97*) on *F*<sub>o</sub><sup>2</sup>, programs from G. Sheldrick, University of Göttingen, 1997. Because of the low signal-to-noise ratio in higher regions of reciprocal space due to the small size of the sample it was difficult to determine where the actual reflections were located, and only 84.5% of the data to theta of 68.86 degrees were determined to be measurable. Nevertheless, at resolutions of infinity to 0.96 Å an average redundancy of 3.26 was obtained, with over six up to 1.75 Å. Chebyshev type weights, 290 parameters, H atoms riding, *R*<sub>1</sub> = 0.0659 (*I* > 2σ(*I*)), *wR*<sub>2</sub> = 0.1977 (all data),  $\Delta\rho_{\text{max/min}}$  = 0.311/-0.251 eÅ<sup>-3</sup>, CCDC 664577.

*Z* *N*-Methyl-Azo-Spirocompound **28<sub>Z</sub>**. *E*-Azospirocompound **28<sub>E</sub>**

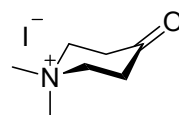
(20 mg, 0.04 mmol) were dissolved in 100 mL of CH<sub>3</sub>CN and degassed by bubbling argon through the solution for 10 min. Then, the solution was irradiated using a LOT-Oriel 1000 W medium-pressure xenon lamp (XBO) equipped with a cut-off filter (365 nm) and a solution filter (0.31 M aqueous CoSO<sub>4</sub>, 5 cm path length) for 25 min. Afterwards the solvent was evaporated in vacuo at 18 °C. This procedure was repeated five times. Column chromatography of the collected samples (neutral alumina, gradient Hex/EA 10/1 → EE and evaporation of the solvent at 0 °C gave a mixture of **28<sub>Z</sub>** : **28<sub>E</sub>** (80 : 20, according to <sup>1</sup>H-NMR-spectra) (44 mg, 34%). *R<sub>f</sub>* (Alox, Hex/EA 3/1) = 0.5. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 400 MHz): δ (ppm) = 7.64 (dd, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 0.9 Hz, 1 H, Ar-*H*), 7.34 (t, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.22 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 1H, Ar-*H*), 6.75 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 2H, Ar-*H*), 6.35 (dd, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J = 0.9 Hz, 1H, Ar-*H*), 2.87 (m, 2H, pip-*H*), 2.66 (m, 2H, pip-*H*), 2.43 (s, 2H, pip-*H*), 2.33 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1.83 (m, 2H, pip-*H*), 1.15 (s, 18H, t-Bu-*H*). HPLC (MeOH/10mmol TEAA pH 6.8 = 85/15, Nucleodur, 4 mm i.d.) = 4.25 min, 90%.



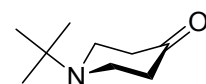
*Spirocompound 57*. Compound **57** was synthesized by the procedure developed by Parham et al.<sup>[24]</sup>. 2-Iodo benzoic acid (2.48 g, 10 mmol) was dissolved in 40 mL of THF under an argon atmosphere and cooled to -78 °C in a dry ice/ethanol bath. 12.5 mL of *n*-butyl lithium (20 mmol, 1.6 M in hexane) were added and the mixture was stirred at -78 °C for 2 h. *N*-methyl-4-piperidinone **34** (2 mL, 17.5 mmol) was added and the mixture was allowed to warm up to room temperature over night. The solution was poured into ~ water (200 mL) and extracted with diethyl ether. The aqueous phase was acidified with aqueous 1M HCl and heated to reflux for 1 h. After extraction with diethyl ether the aqueous solution was cooled in an ice bath and adjusted to basic pH with saturated aqueous NaHCO<sub>3</sub> – solution. The aqueous phase was extracted with diethyl ether and the organic phase dried with MgSO<sub>4</sub>. Evaporation of the solvent gave the product as nearly colorless solid in 7% yield (160 mg). *R<sub>f</sub>* (methylene chloride/MeOH 10/1) = 0.4. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ (ppm) = 7.86 (dt, 1H, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1 Hz, Ar-*H*), 7.64 (td, 1H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, Ar-*H*), 7.50 (td, 1H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 0.9 Hz, Ar-*H*), 7.37 (d, 1H, Ar-*H*), 2.88 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 12 Hz, pip-*H*), 2.52 (td, 2H, <sup>3</sup>J = 12 Hz, <sup>4</sup>J = 2.5 Hz, pip-*H*), 2.39 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 2.25 (td, 2H, <sup>3</sup>J = 13.4 Hz, <sup>4</sup>J = 4.7 Hz, pip-*H*), 1.73 (m, 2H, pip-*H*). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 74.5 MHz): δ (ppm) = 169.6, 153.7, 134.2, 129.3, 125.9, 125.6, 121.1, 83.9, 51.7, 46.2, 36.2. MS (EI, 50 °C): *m/z* = 217 ([*M*<sup>+</sup>]). HRMS (ESI pos.): 240.09941 (calculated 240.09949 for C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>Na).



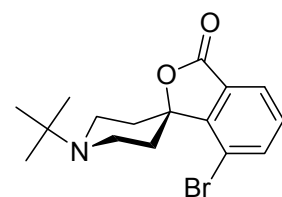
*N,N*-Dimethyl-4-piperidinone-iodide **43**. Following a procedure developed by Amato et al.<sup>[6]</sup>, *N*-methyl-4-piperidinone **34** (10.4 mL, 90 mmol) was dissolved in 135 mL of acetone and cooled to 0 °C. Under vigorous stirring methyl iodide (6.7 mL, 100 mmol) was added and the resulting mixture was stirred for further 10 min at 0 °C. Afterwards the solution was stirred at room temperature for 1 h and the resulting light yellow precipitate was filtered off. After washing three times with small amounts of acetone and drying 22.3 g (87.3 mmol, 97%) of the product as a colourless solid was obtained. The analytical data agree with the literature.<sup>[6]</sup>



*N*-*tert*-Butyl-4-piperidinone **35**. Water (40 mL) and acrylic acid (13.7 mL, 200 mmol) were mixed in a round bottom flask and 18.5 mL of a 10 M NaOH solution was added dropwise under vigorous stirring. Then *N,N*-dimethyl-piperidinone iodide **43** (10.2 g, 40 mmol) and *tert*-butylamine (80 mL, 755 mmol) was added and the solution was heated at reflux (65 °C) for 3 h. After cooling to 0 °C (ice/water bath) the remaining *tert*-butylamine was removed immediately at 0 °C *in vacuo*. The cold solution was extracted three times with ethyl acetate and the organic layers were combined and washed with brine three times. Drying over MgSO<sub>4</sub> followed by evaporation of the solvent at max. 30 °C and column chromatography (silica gel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 20/1, max 30 °C) gave 4.67 g (30 mmol, 75%) of the product as a yellow oil. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 2.80 (t, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, 4H, pip-*H*), 2.38 (t, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, 4H, pip-*H*), 1.08 (s, 9H, *t*-Bu-*H*). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ (ppm) = 210, 54.1, 46.2, 42.2, 26.4. MS (ESI pos) *m/z* = 311 [2M+H]<sup>+</sup>, 188, 156 [M+H]<sup>+</sup>. HRMS (ESI pos): 156.1394 (calculated 156.1388 for C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>NO), 311.2697 (calculated 311.2693 for C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).



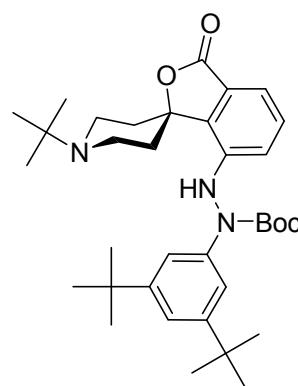
*N*-*tert*-Butyl-Spiro-Bromo-Compound **32**. The synthesis of spiro compound **32** was inspired by the procedures developed by Gohier et al.<sup>[23]</sup> and Parham et al.<sup>[24]</sup> 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine (1.87 mL, 11 mmol) was dissolved in 8.4 mL of dry THF and cooled to -5 °C. Then *n*-butyl lithium (6.83 mL, 1.6 M in hexane, 11 mmol) was added and stirred at -5 °C for 1 h. After cooling to -50 °C a solution of 3-bromobenzoic acid (1 g, 5 mmol) in 2.5 mL of THF was added and the solution was stirred at -50 °C for 10 min. *N*-*tert*-butyl-piperidinone **35** (1.55 g, 10 mmol) dissolved in 2.1 mL of THF was added and the solution was stirred at -50 °C for 1 h. Then 1M HCl was added dropwise until pH of ~2 was reached. The resulting mixture was stirred at room temperature over night and the solvent was evaporated. The remaining aqueous layer was extracted with diethyl ether twice, adjusted to basic pH by adding of solid NaHCO<sub>3</sub>, and extracted again with diethyl ether. The combined organic layer



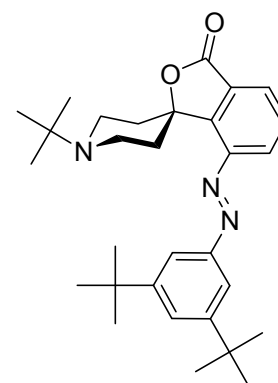
## 5 Photoschaltbare Organokatalysatoren

were washed four times with sat. aqu.  $\text{NaHCO}_3$ -solution, three times with water and dried over  $\text{MgSO}_4$ . After column chromatography (silica gel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  20/1) 0.45 g (2.9 mmol, 26%) of the dirty white solid was obtained.  $R_f$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  = 10/1) = 0.52.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.86 (dd, 1H,  $^4J$  = 1 Hz,  $^3J$  = 7.5 Hz), 7.81 (dd, 1H,  $^4J$  = 1 Hz,  $^3J$  = 7.9 Hz), 7.40 (t, 1H,  $^3J$  = 7.7 Hz), 3.09 (d, 2H,  $^3J$  = 8.7 Hz, pip-*H*), 2.83 (d, 2H,  $^3J$  = 11.8 Hz, pip-*H*), 2.65 (t, 2H,  $J$  = 11.2 Hz, pip-*H*), 1.60 (d, 2H,  $^3J$  = 12.5 Hz, pip-*H*), 1.14 (s, 9H, *N*-*t*-Bu-*H*).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  (ppm) = 138.6, 130.7, 128.6, 125.0, 116.4, 42.1, 33.6, 26.2. MS (EI, 80 °C):  $m/z$  = 337  $[\text{M}]^+$ , 322  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ . HRMS (ESI pos): 337.0677 (calc. 337.0677 for  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_1\text{O}_2\text{Br}$ ). HPLC (gradient 5→95%  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ ,  $t_R$  = 10.58 min (97% peak area).

*N*-*tert*-Butyl-Boc-Hydrazo-Spirocompound **50**. Adopting a procedure developed by Lim et al.,<sup>[8]</sup> *N*-*tert*-butyl-spiro-bromo-compound **32** (0.2 g, 0.6 mmol), 3,5-di-*tert*-butyl-phenyl-Boc-hydrazine **48** (0.23 g, 0.72 mmol), cesium carbonate (0.33 g, 1 mmol), palladium acetate (7 mg, 0.03 mmol), tri-*tert*-butylphosphine (7 mg, 0.03 mmol), and 7 mL of toluene were mixed in a sealed tube under argon atmosphere and heated at 120 °C for 3 h. After cooling to room temperature the mixture was diluted with methylene chloride and filtered through celite. After column chromatography (silica gel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  100/1) 0.19 g (0.32 mmol, 54%) of the colorless solid was gained.  $R_f$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  = 50/1) = 0.24.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.39 (m, 4H, Ar-*H*), 7.20 (t, 1H,  $^4J$  = 1.7 Hz, Ar-*H*), 7.12 (m, 2H, Ar-*H*), 3.10 (d, 2H,  $^3J$  = 9.6 Hz, pip-*H*), 2.67 (dd, 4H,  $^3J$  = 13.9 Hz,  $^3J$  = 25.1 Hz, pip-*H*), 1.76 (d, 2H,  $^3J$  = 12.4 Hz, pip-*H*), 1.44 (s, 9H, *t*-Bu-*H*), 1.30 (s, 18H, -*t*-Bu-*H*), 1.15 (s, 9H, *N*-*t*-Bu-*H*).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm): 150.9, 142.6, 130.5, 119.2, 117.2, 116.9, 84.4, 82.5, 54.4, 42.3, 34.9, 31.4, 28.2, 26.1. MS (ESI pos):  $m/z$  = 578.4  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 522.4  $[\text{MH} - \text{C}_4\text{H}_8]^+$ , HRMS (ESI pos):  $m/z$  = 578.3948 (calc. 578.3952 for  $\text{C}_{35}\text{H}_{52}\text{N}_3\text{O}_4$ ).



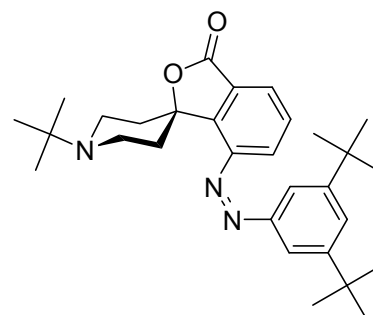
*E-N-tert-Butyl-Spiroazobenzene* **29<sub>E</sub>**. Adopting a by Lim et al.,<sup>[9]</sup> **50** (0.16 g, 0.23 mmol), cesium carbonate (0.13 g, 0.4 mmol), CuI (0.08 g, 0.4 mmol), and 4.5 mL of dry DMF were mixed in a Schlenk-tube and heated at 140 °C for 3 h. The solution was diluted with methylene chloride and filtered through celite. After column chromatography (silica gel, PE/EA 2/1) 0.071 g of the product was obtained as an orange solid (20%). *R<sub>f</sub>* (PE/EA 5/1) = 0.1. <sup>1</sup>H-NMR (THF-*d*<sub>8</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 8.05 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 8 Hz, <sup>4</sup>J = 0.8 Hz, Ar-*H*), 7.93 (m,



2H, Ar-*H*), 7.69 (t, 1H, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, Ar-*H*), 7.65 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, Ar-*H*), 2.79 (m, 2H, pip-*H*), 3.10 (m, 2H, pip-*H*), 2.67 (m, 2H, pip-*H*), 1.83 (d, 2H, J = 4.4 Hz, pip-*H*), 1.43 (s, 18H, *t*-Bu), 1.14 (s, 9H, *N*-*t*-Bu-*H*). <sup>13</sup>C-NMR (THF-*d*<sub>8</sub>, 75 MHz): δ (ppm) = 167.2, 152.9, 152.2, 151.1, 146.1, 130.0, 128.6, 127.6, 126.1, 119.3, 117.9, 85.5, 53.7, 42.7, 37.7, 34.9, 30.9, 25.7. MS (ESI pos): *m/z* = 476.4 [M+H]<sup>+</sup>. HRMS (ESI pos): *m/z* = 476.3274 (calculated 476.3272 for C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>). HPLC (gradient 5→95% CH<sub>3</sub>CN / H<sub>2</sub>O) *t<sub>R</sub>* = 17.14 min (96.8% peak area).

*Crystal data for 29<sub>E</sub>*: [C<sub>30</sub>H<sub>41</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>], from acetonitrile, *M<sub>r</sub>* = 475.67, orange plates, crystal size: 0.40×0.32×0.16 mm<sup>3</sup>; *a* = 51.292(4), *b* = 13.2238(11), *c* = 29.023(19) Å, β = 118.50° *U* = 17300(6579) Å<sup>3</sup>, *T* = 180 K, monoclinic, space group *C2/c*, *Z* = 24, ρ<sub>calcd</sub> = 1.096 Mg m<sup>-3</sup>, *F*(000) = 6192, Stoe IPDS diffractometer, λ(Cu K<sub>α</sub>) = 0.71073 Å, μ = 0.069 mm<sup>-1</sup>, 35186 measured and 11173 independent reflections (*R*<sub>int</sub> = 0.0647), 6292 with *I* > 2σ(*I*), θ<sub>max</sub> = 22.5°, apparent *T*<sub>min/max</sub> = 0.9731/0.9891, direct methods (*SHELXS-97*) and least-squares refinement (*SHELXL-97*) on *F*<sub>o</sub><sup>2</sup>, programs from G. Sheldrick, University of Göttingen, 1997. Three independent molecules are in the crystal structure leading to an unusually large unit cell. 974 parameters, H atoms riding, *R*<sub>1</sub> = 0.0438 (*I* > 2σ(*I*)), *wR*<sub>2</sub> = 0.0949 (all data), Δρ<sub>max/min</sub> = 0.376/-0.227 eÅ<sup>-3</sup>, CCDC 686676.

*Z-azo-spiro compound 29<sub>Z</sub>*. *E*-azo-spiro compound **29<sub>E</sub>** (20 mg, 0.04 mmol) was dissolved in 100 mL of acetonitrile and degassed by bubbling argon through the solution for 10 min. Subsequently, the solution was irradiated at λ<sub>max</sub> = 365 nm for 60 min (see general methods). Afterwards, the solvent was evaporated *in vacuo* at 18 °C to afford **29<sub>Z</sub>** (with PSS **29<sub>Z</sub>** : **29<sub>E</sub>**



86 : 14 (according to <sup>1</sup>H-NMR,). <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 400 MHz): δ (ppm) = 7.62 (dd, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 0.9 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.33 (t, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.21 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 1H, Ar-*H*), 6.75 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 2H, Ar-*H*), 6.35 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 0.8 Hz, 1H, Ar-*H*), 3.12 (m, 2H,

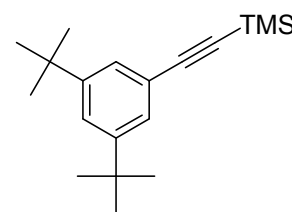


pip-*H*), 2.55 (m, 4H, pip-*H*), 1.85 (m, 2H, pip-*H*), 1.15 (s, 18H, *t*-Bu-*H*), 1.11 (s, 9H, *N*-*t*-Bu-*H*).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 75 MHz):  $\delta$  (ppm) = 169.2, 153.4, 152.9, 148.9, 147.3, 130.7, 123.4, 122.2, 116.4, 86.4, 54.6, 43.3, 36.4, 35.6, 31.3, 26.4. HPLC (= gradient 20→75%  $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$   $t_{\text{R}}$  = 17.03 min (88.5% peak area).

*Crystal data for 29z*:  $[\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_2]$ , from acetonitrile,  $M_{\text{r}}$  = 475.67, orange prisms, crystal size:  $0.60 \times 0.40 \times 0.24 \text{ mm}^3$ ;  $a = 7.5388(13)$ ,  $b = 13.771(2)$ ,  $c = 14.573(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.371^\circ$   $U = 1446.4(4) \text{ \AA}^3$ ,  $T = 180 \text{ K}$ , triclinic, space group P-1,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{calcd}} = 1.092 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $F(000) = 516$ , Stoe IPDS diffractometer,  $\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 0.068 \text{ mm}^{-1}$ , 10441 measured and 5273 independent reflections ( $R_{\text{int}} = 0.0678$ ), 2397 with  $I > 2\sigma(I)$ ,  $\theta_{\text{max}} = 26.04^\circ$ , apparent  $T_{\text{min/max}} = 0.9601/0.9838$ , direct methods (*SHELXS-97*) and least-squares refinement (*SHELXL-97*) on  $F_o^2$ , programs from G. Sheldrick, University of Göttingen, 1997. 422 parameters, H atoms riding,  $R_1 = 0.0463$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.1037$  (all data),  $\Delta\rho_{\text{max/min}} = 0.363/-0.192 \text{ e\AA}^{-3}$ , CCDC 686677.

*3,5-di-tert-butyl-TMS-phenylacetylene 51*. di-*tert*-butylbromobenzene

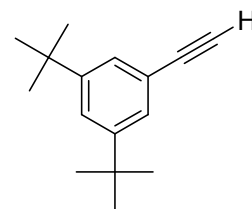
**45** (2.16 mg, 8 mmol), of  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (363 mg, 0.41 mmol),  $\text{CuI}$  (78 mg, 0.4 mmol),  $\text{PPh}_3$  (117 mg, 0.45 mmol) and 35 mL of triethylamine were mixed in a dried schlenk tube under argon atmosphere and degassed for three times. TMS-acetylene (1.7 mL, 12



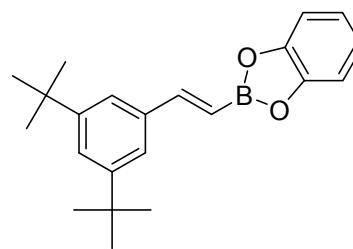
mmol) was added and the reaction mixture was heated at  $90^\circ\text{C}$  for 2 h. After cooling to room temperature the mixture was filtered through celite and the solvent was evaporated (raw yield 760 mg). After column chromatography (100% petrol ether) the product was gained as colourless solid in 88% yield (0.36 mmol, 2.01 g).

The  $^1\text{H}$ -NMR is identical with the one described in the literature.  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz) = 150.7, 126.2, 123.0, 122.0, 106.4, 92.5, 34.8, 31.3, 0.1. MS (EI,  $40 - 45^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  = 286.2 ( $[\text{M}^+]$ ), 271.2 ( $[\text{M}^+] - \text{Me}$ ).

*3,5-di-tert-butyl-phenylacetylene 52*. TMS-acetylen **51** (1.01 g, 3.52 mmol) and potassium carbonate (735 mg, 5.3 mmol) was added under Argon atmosphere. 18 mL of methanol and 4 mL methylene chloride were added and the solution was stirred at room temperature. After 1h

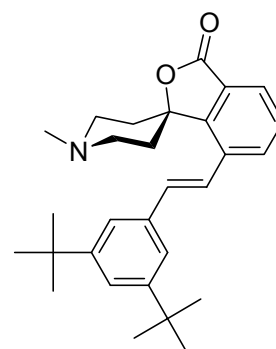


(TLC-control) the mixture was diluted with methylene chloride and the solid was filtered off. The organic phase was washed with conc.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -solution twice and once with water. After drying with  $\text{MgSO}_4$  the solvent was evaporated to gain a white solid in quantitative yield.  $R_{\text{f}}$  (PE) = 0.31. The  $^1\text{H}$ -NMR is identical with the one described in the literature.  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz) = 150.9, 126.4, 123.3, 121.0, 84.8, 34.8, 31.3.

2-(3,5-di-*tert*-butylstyryl)benzo[d][1,3,2]dioxaborole**53.**

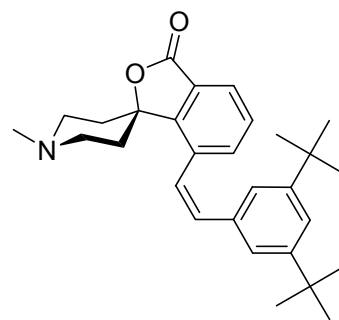
Phenylacetylen **44** (399 mg, 1.85 mmol) was mixed with catecholborane (1.85 mL, 1.85 mmol, 1M in THF) in a dried schlenk tube under argon atmosphere and heated at 75 °C for 13 h. The solution was diluted with methylene chloride and the solvent evaporated. After column chromatography (silica gel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / MeOH 100 / 1) the product was gained as dirty colourless solid in 50% yield ( 0.91 mmol, 304 mg). *R<sub>f</sub>* (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH = 50/1) = 0.6. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO, 300 MHz): δ (ppm) = 1.29 (s, 18H, *t*-bu-*H*), 6.10 (d, <sup>3</sup>J = 18.4 Hz, 1H, C-*H*), 6.59 (m, 2H, Ar-*H*), 6.71 (m, 2H, Ar-*H*), 7.27 (d, <sup>3</sup>J = 18.3 Hz, C-*H*), 7.29 (d, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.35 (t, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1H, Ar-*H*). <sup>13</sup>C-NMR (DMSO, 75.5 MHz) = 31.7, 34.9, 116.1, 119.7, 121.2, 122.8, 137.4, 145.7, 151.0. MS (EI, 40-50 °C): *m/z* = 334.3 ([M<sup>+</sup>]), 319 ([M<sup>+</sup>]-Me).

*N*-Methyl-Spirostilben **30**. Spirobromocompound **28** (755 mg, 2.6 mmol) and 2-(3,5-di-*tert*-butylstyryl)benzo[d][1,3,2]dioxaborole **53** (855 mg, 2.6 mmol) were dissolved in 47 mL of toluene. After adding of 1M NaOH solution (23 mL) and (Ph<sub>3</sub>P)<sub>4</sub>Pd (100 mg, 0.112 mmol) the resulting mixture was degassed for three times and then heated at 110 °C for 17 h. The phases were separated and the aqueous phase was washed with toluene once and the organic phase was washed with



brine. The combined organic layers were drying with MgSO<sub>4</sub> and the solvent was evaporated. The crude mixture was chromatographed (silica gel, Hex / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 100 / 1) and the product was gained as a colourless solid in 60% yield (620 mg, 1.44 mmol). *R<sub>f</sub>* (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / MeOH 50/1) = 0.24. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ (ppm) = 7.84 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.80 (dd, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.52 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.43 (t, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.37 (broad d, <sup>3</sup>J = 1.2 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.35 (d, <sup>3</sup>J = 16 Hz, 1H, -CH), 7.13 (d, <sup>3</sup>J = 16 Hz, 1H, -CH), 2.85 (m, 2H, pip-*H*), 2.57 (broad m, 4H, pip-*H*), 1.69 (d, <sup>3</sup>J = 2.36 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 11.1 Hz, 2H, pip-*H*), 1.38 (s, 18 H, *t*-bu-*H*). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) = 151.3, 135.9, 134.9, 131.7, 129.6, 126.4, 124.7, 123.1, 122.5, 121.4, 85.4, 46.1, 34.9, 34.8, 31.4, 51.7. MS (EI, 40-50 °C): *m/z* = 432.29 ([M+H<sup>+</sup>]). HRMS (ESI pos): 432.2897 (calculated 432.2903 for C<sub>29</sub>H<sub>38</sub>N<sub>1</sub>O<sub>2</sub>). HPLC (CH<sub>3</sub>CN / H<sub>2</sub>O gradient 20→60% CH<sub>3</sub>CN) *t<sub>R</sub>* = 18.6 min (96.8% peak area).

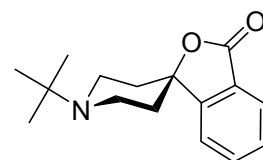
*N*-Methyl-Spirostilben **30<sub>Z</sub>**. *E*-spiro-stilben **30<sub>E</sub>** (20.92 mg, 0.047 mmol) was dissolved in 100 mL of acetonitrile and degassed by bubbling argon through the solution for 10 min. Subsequently, the solution was irradiated at  $\lambda > 327\text{nm}$  ( $T = 70\%$ ) for 57 min (see general methods). Afterwards, the solvent was evaporated *in vacuo* to afford **30<sub>Z</sub>** (with PSS **30<sub>Z</sub>** :



**30<sub>E</sub>** 93.6 : 6.4 according to HPLC).  $R_f$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / MeOH 50/1) = 0.24.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm) = 7.8 (dd,  $^3J = 7.3$   $^4J = 1.2$  Hz, 1H, Ar-*H*), 7.45 (dd,  $^3J = 7.5$   $^4J = 1.2$  Hz, 1H, Ar-*H*), 7.37 (t,  $^3J = 7.5$ , 1H, Ar-*H*), 7.20 (t,  $^4J = 1.8$  Hz, 1H, Ar-*H*), 6.84 (t,  $^4J = 1.8$  Hz, 2H, Ar-*H*), 6.78 (s, 2H, C-*H*), 2.88 (m, 2H, pip-*H*) 2.61 (m, 4H, pip-*H*), 2.39 (s, 3H, - $\text{CH}_3$ ), 1.64 (d,  $^3J = 12$ , 2H, pip-*H*), 1.12 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz) = 169.6, 150.5, 135.8, 134.8, 134.5, 133.8, 129.5, 124.7, 123.9, 123.7, 121.8, 85.0, 51.6, 46.2, 34.5, 33.8, 31.1. HPLC ( $\text{CH}_3\text{CN}$  /  $\text{H}_2\text{O}$ , gradient 20→60%)  $t_R = 17.75$  min (93.6% peak area).

*Spiro compound 58* was synthesized by the procedure developed by

Parham et al.<sup>[24]</sup>  $R_f$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  10/1) = 0.4.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.83 (dt, 1H,  $^3J = 7.6$  Hz,  $^4J = 0.9$  Hz, Ar-*H*), 7.63 (td,



1H,  $^3J = 7.6$  Hz,  $^4J = 1.1$  Hz, Ar-*H*), 7.47 (td, 1H,  $^3J = 7.5$  Hz,  $^4J = 1$  Hz, Ar-*H*), 7.42 (d, 1H,  $^3J = 7.6$  Hz, Ar-*H*), 3.09 (d, 2H,  $^3J = 11.5$  Hz, pip-*H*), 2.67 (t, 2H,  $^3J = 11.1$  Hz, pip-*H*), 2.29 (t, 2H,  $^3J = 11$  Hz pip-*H*), 1.73 (m, 2H, pip-*H*), 1.15 (s, 9H,  $\text{N-C}(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 74.5 MHz):  $\delta$  (ppm) = 169.7, 153.6, 134.2, 129.18, 125.8, 125.5, 121.2, 84.6, 60.3, 42.4, 36.6, 26.0. MS (ESI pos):  $m/z = 519$  ( $[2\text{M}]^+$ ), 260 ( $[\text{M}]^+$ ). HRMS (ESI pos.):  $m/z = 282.1470$ , (calc. 282.1465 for  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_1\text{O}_2\text{Na}$ ).

**Henry reaction:** 1 equiv. *p*-nitrobenzaldehyde and 0.1 equiv. of the catalyst were dissolved in  $\text{THF-d}_8$  ( $c_{\text{cat}} = 0.04 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) in a NMR-tube and 12 equiv. of nitroethane were added.  $^1\text{H-NMR}$  spectra (300 MHz) are acquired at time intervals of 30 min over a period of 15 h. Plots of product formation (from integration of  $^1\text{H-NMR}$  spectra (see Fig. 36+37, Chapter 5.3.2) versus time, yielded the rates of reaction, which were converted to turnover frequencies (TOF) by normalizing for catalyst concentration ( $\text{TOF}(\text{extrap. } 100\% \text{ } \mathbf{29_Z}) = 2.78 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,  $\text{TOF}(\mathbf{29_E}) = 2.41 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ,  $\text{TOF}(\text{extrap. } 100\% \text{ } \mathbf{28_Z}) = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,  $\text{TOF}(\mathbf{25_E}) = 5.3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ).

Korrektur für therm. Rückreaktion:

$$[\text{kat}_Z](t) = [\text{kat}_Z]_0 e^{-k_{25^\circ\text{C}} t}$$

$$\text{Faktor } a = 1 + \frac{([\text{kat}_Z]_0 - [\text{kat}_Z](t))}{[\text{kat}_Z]_0}$$

$$[\text{Prod}]_{\text{corr}} = [\text{Prod}]_{\text{gem}} * a$$

Extrapolation auf 100% cis:

$$[\text{Ed}]_{\text{kat } 100\% \text{ Z}} - [\text{Ed}]_{\text{kat } x\% \text{ Z}} = \Delta$$

$$[\text{Ed}]_{\text{kat } 100\% \text{ E}} = [\text{Ed}]_{\text{kat } x\% \text{ Z}} - \left( \Delta * \left( 1 + 1 - \frac{x}{100} \right) \right)$$

**pK<sub>a</sub>-determination.** The pK<sub>a</sub>-values were determined using a reference base (indicator) with different absorptions of the neutral (Ind) and the protonated form (IndH<sup>+</sup>) in order to monitor the concentration of both species spectrophotometrically.<sup>[15, 17, 26]</sup> The pK<sub>a</sub> of the indicator must be known and should not differ more than 2 pK<sub>a</sub> units from the pK<sub>a</sub> of the base to be measured. These conditions are fulfilled if Neutral Red (3-amino-7-dimethylamino-2-methylphenazin) is used as indicator, displaying two absorption maxima at λ<sub>max</sub> (Ind) = 441 nm and λ<sub>max</sub> (IndH<sup>+</sup>) = 534 nm in acetonitrile solution.<sup>[18]</sup> The indicator has to be neutralized prior to use: A few milligrams were dissolved in water and neutralized with 1M aqueous NaOH-solution and the neutral form was extracted with methylene chloride. After drying over MgSO<sub>4</sub> and evaporation of the solvent the Indicator was gained as dark red solid.

## 5.6 Literaturverzeichnis

- [1] J. v. Liebig, *Ann. Chem. Pharm.* **1860**, *113*, 246-247.
- [2] B. List, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5413-5415.
- [3] A. Marxer, H. R. Rodriguez, J. M. McKenna, H. M. Tsai, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1427-1433.
- [4] W. E. Parham, D. C. Egberg, Y. A. Sayed, R. W. Thraikill, G. E. Keyser, M. Neu, W. C. Montgomery, L. D. Jones, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2628-2633.
- [5] F. Gohier, J. Mortier, *J. Org. Chem.*, *68*, 2030-2033.
- [6] J. S. Amato, J. Y. L. Chung, R. J. Cvetovich, X. Gong, M. McLaughlin, R. A. Reamer, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1930-1933.
- [7] P. D. Bartlett, M. Roha, R. M. Stiles, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2349-2353.
- [8] Y.-K. Lim, K.-S. Lee, C.-G. Cho, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 979-982.
- [9] Y.-K. Lim, S. Choi, K. B. Park, C.-G. Cho, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2603-2606.
- [10] H. C. Brown, S. K. Gupta, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4370-4371.
- [11] P. J. Crowley, M. J. T. Robinson, M. G. Ward, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 915-925.
- [12] D. Gegiou, K. A. Muszkat, E. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3907-3918.
- [13] R. J. W. Le Fèvre, J. Northcott, *J. Chem. Soc.* **1953**, 867-870.
- [14] D. Schulte-Frohlinde, *Liebigs Ann. Chem.* **1958**, *612*, 131-138.
- [15] I. Kaljurand, T. Rodima, I. Leito, I. A. Koppel, R. Schwesinger, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6202-6208.
- [16] E.-I. Rööm, A. Kütt, I. Kaljurand, I. Koppel, I. Leito, I. A. Koppel, M. Mishima, K. Goto, Y. Miyahara, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7631-7643.
- [17] M. C. Biondic, R. Erra-Balsells, *J. Chem. Soc. Perk. Trans. 2* **1997**, 1323-1327.
- [18] I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, Jr., S. Bhowmik, *Anal. Chem.* **1967**, *39*, 315-320.
- [19] L. Henry, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences* **1895**, *120*, 1265-1268.
- [20] F. A. Luzzio, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 915-945.
- [21] A. P. Dove, R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13798-13799.
- [22] M. Wolter, A. Klapars, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3803-3805.
- [23] F. Gohier, J. Mortier, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2030-2033.
- [24] W. E. Parham, D. C. Egberg, Y. A. Sayed, R. W. Thraikill, G. E. Keyser, M. Neu, W. C. Montgomery, L. D. Jones, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2628-2633.
- [25] Y. Miura, M. Matsumoto, Y. Ushitani, Y. Teki, T. Takui, K. Itoh, *Macromolecules* **1993**, *26*, 6673-6675.
- [26] I. Leito, I. Kaljurand, I. A. Koppel, L. M. Yagupolskii, V. M. Vlasov, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7868-7874.

## 6 Molekulare Schalter auf Metalloberflächen

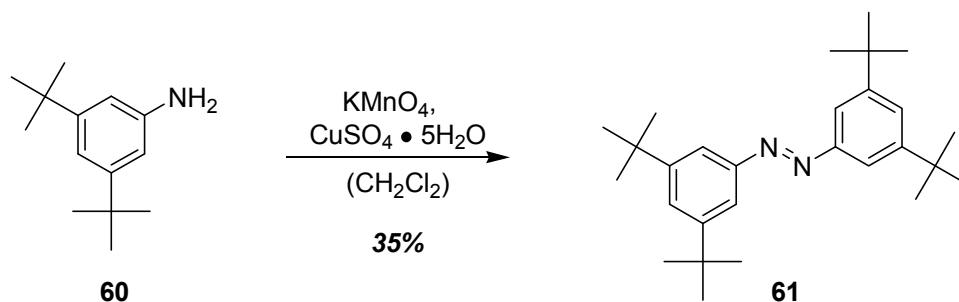
Die Wechselwirkungen von molekularen Schaltern mit Metalloberflächen führen zu einem stark veränderten Verhalten der Moleküle auf der Oberfläche verglichen mit dem Verhalten in Lösung. Azobenzole und Stilbene inklusive deren Isomerisierungen in Lösung sind seit langem Gegenstand der Forschung. Untersuchungen des Absorptionsverhaltens und der *Z-E* Isomerie auf Metalloberflächen stehen dagegen noch in den Anfängen.<sup>[1-5]</sup> Erste Arbeiten zum Schaltverhalten von Azobenzolen auf Metalloberflächen zeigen, neben der Isomerisierung durch Lichteinwirkung,<sup>[6-9]</sup> die Möglichkeit zur Isomerisierung durch inelastische oder resonante Tunnelelektronen.<sup>[2, 3]</sup> In diesem Kapitel wird zusätzlich die Isomerisierung durch das elektrische Feld als Stimulus zur Isomerisierung beschrieben und auf unterschiedlich substituierte Azobenzole angewendet.

### 6.1 Tetra-*tert*-butylazobenzole (TBA)

Ein allgemeines Problem von elektronenreichen, konjugierten Molekülen auf Metalloberflächen stellt deren häufig geringe Diffusion dar. Die *tert*-Butylsubstituenten im Tetra-*tert*-butylazobenzol TBA sorgen für einen größeren Abstand zwischen der Metalloberfläche und dem  $\pi$ -System des Azobenzols. Dies führt zu einer geringeren elektronischen Kopplung mit dem metallischen Substrat und somit zu einer erhöhten Mobilität der Moleküle. Zusätzlich dienen sie als Markierung, denn sie erscheinen als vier intensive Kugeln in den STM-Aufnahmen und vereinfachen so die konformelle Analyse des Moleküls auf der Oberfläche.

#### 6.1.1 3,3',5,5'-Tetra-*tert*-Butylazobenzol (*m*-TBA)

Die *tert*-Butylsubstituenten in den *meta*-Positionen zur N=N-Doppelbindung, haben keinen elektronischen Einfluss auf den Chromophor und behindern nicht die Isomerisierung durch sterische Einflüsse. Die durch dieses Substitutionsmuster bedingte hohe Symmetrie hat zusätzlich den Vorteil, dass nur eine *E*-Konformation auf der Metalloberfläche ausgebildet wurde.



Schema 28: Synthese von 3,3',5,5'-Tetra-*tert*-butylazobenzol **61** (*m*-TBA) aus 3,5-Di-*tert*-butylanilin **60**.

## 6 Molekulare Schalter auf Metalloberflächen

Die Synthese des 3,3',5,5'-Tetra-*tert*-butylazobenzols (*m*-TBA) **61** erfolgte durch eine oxidative Kupplung von 3,5-Di-*tert*-butylanilin mit Kaliumpermanganat (Schema 28).<sup>[10]</sup> Das *m*-TBA **61** verhält sich in Lösung wie unsubstituiertes Azobenzol.

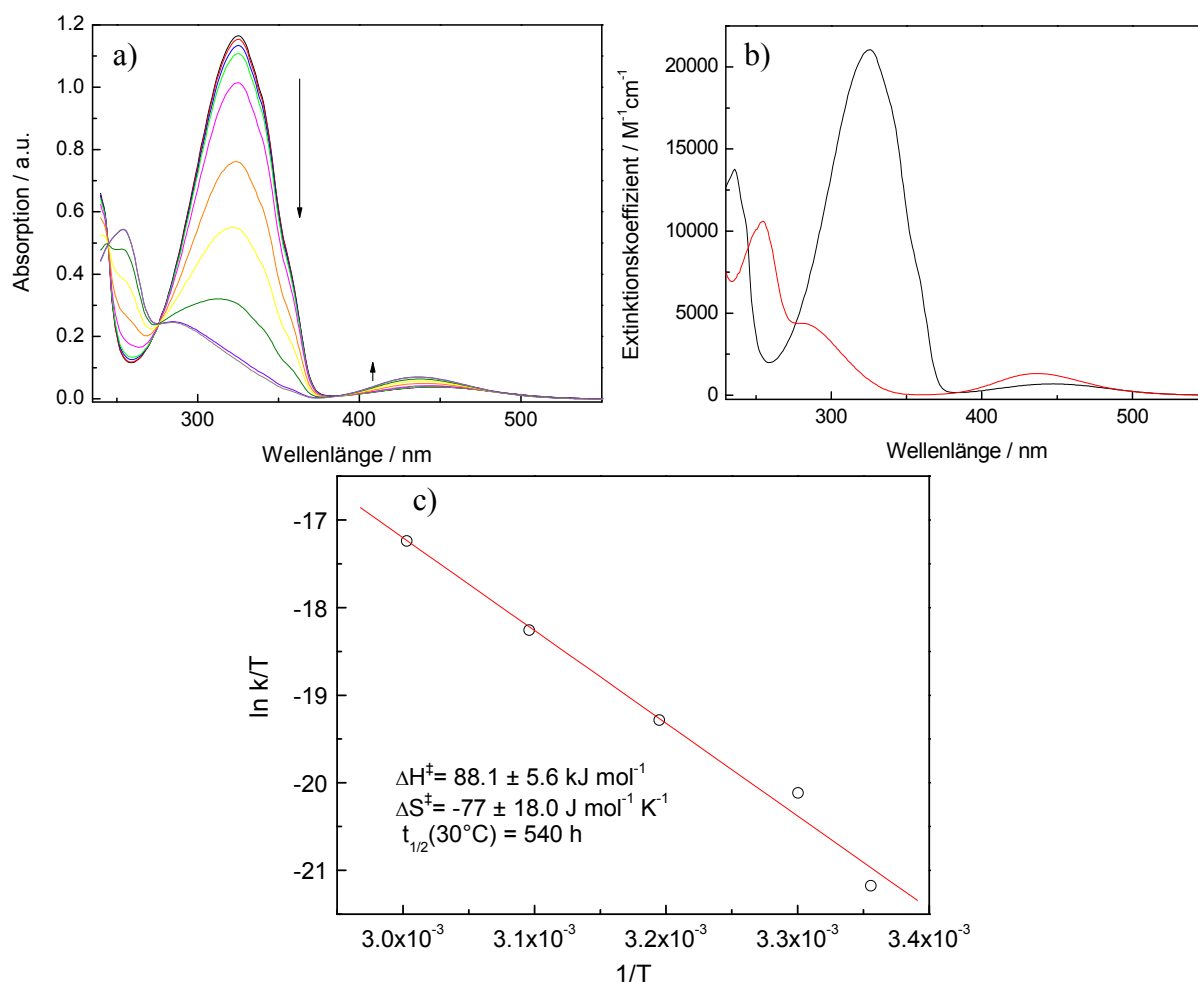


Abbildung 83: a)  $E \rightarrow Z$  Isomerisierung von **61** in Cyclohexan bei 25 °C (2 Kantenfilter  $\lambda_{\text{maxT}} = 355 \text{ nm}$ ); b) UV-Spektren **61<sub>E</sub>** (—, gemessen ( $\epsilon_{325 \text{ nm}} = 21000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )) und **61<sub>Z</sub>** (---, berechnet, ( $\epsilon_{280 \text{ nm}} = 4400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )) in Cyclohexan bei 25 °C; c) van't Hoff Auftragung zur Berechnung der thermodynamischen Aktivierungsparameter der thermischen Rückreaktion ( $\Delta H^\ddagger = 88.1 \pm 5.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -77 \pm 18 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und  $t_{1/2}(30^\circ\text{C}) = 540 \text{ h}$ ).

Durch Bestrahlung einer Lösung von **61** in Cyclohexan mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 355 \text{ nm}$  findet die  $E \rightarrow Z$  Isomerisierung bis zu einem photostationären Zustand, bestehend aus mindestens 89% **61<sub>Z</sub>** und maximal 11% **61<sub>E</sub>** (laut HPLC-Analyse) statt. Die UV/Vis-Spektren beider Isomere sind in Abbildung 83b dargestellt. Bestrahlt man die Lösung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda > 400 \text{ nm}$  tritt die umgekehrte Reaktion ein, und man erhält wieder das thermodynamisch stabilere *E*-Isomer. Die thermisch  $Z \rightarrow E$  Isomerisierung läuft bei Raumtemperatur bereits mit einer Geschwindigkeit von  $k_{25^\circ\text{C}} = 1.9 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  ab. Durch Messung der Reaktionsgeschwindigkeit dieser thermischen Isomerisierung bei verschiedenen Temperaturen, können mit Hilfe einer van't Hoff-Auftragung die thermodynamischen

## 6 Molekulare Schalter auf Metalloberflächen

Aktivierungsparameter bestimmt werden. Für  $61_Z \rightarrow 61_E$  in Cyclohexan beträgt  $\Delta H^\ddagger = 88.1 \pm 5.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $21.1 \pm 1.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und  $\Delta S^\ddagger = -77 \pm 18 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  ( $18.4 \pm 4.3 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Die Struktur des *meta*-TBA **61** auf einer Au(111)-Oberfläche ist in Abbildung 84 dargestellt. Die *tert*-Butylgruppen im *E*-Isomer erscheinen in dem STM-Bild als vier gleichmäßige Kugeln, welche in einer rhombischen Form angeordnet sind, während der Rest des Moleküls nicht zu sehen ist.

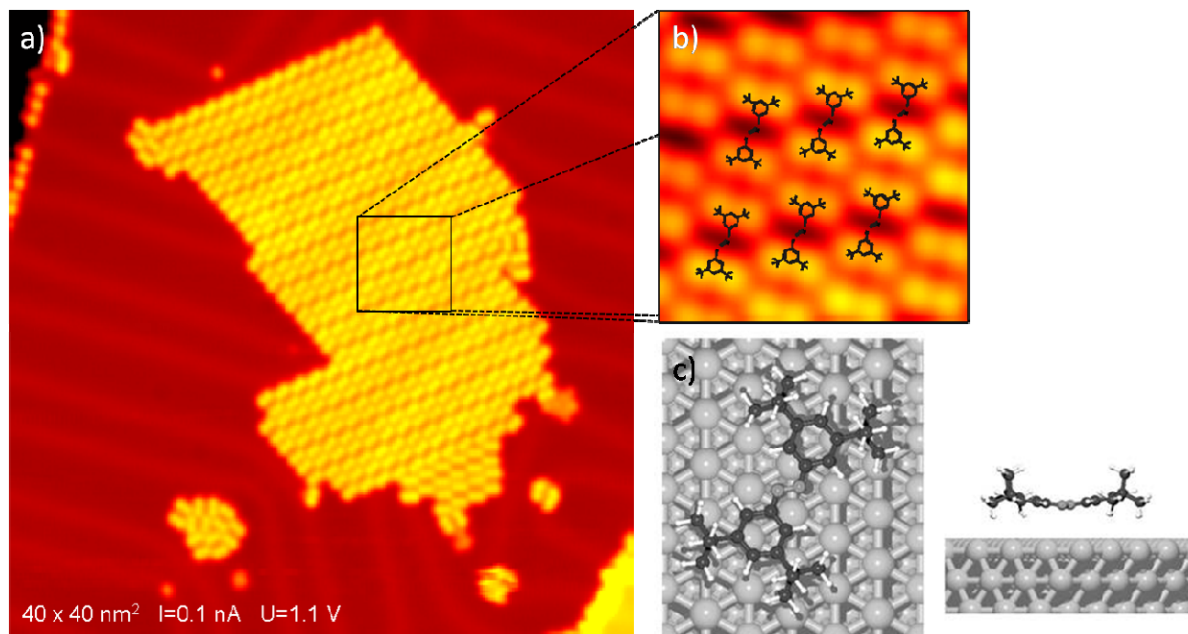


Abbildung 84: *meta*-TBA **61** auf einer Au(111)-Oberfläche: Neben hochgeordneten Strukturen in den großen Inseln (s. auch Ausschnitt oben rechts) ist in den kleineren Zusammenschlüssen keine Ordnung zu finden (unten links); der vergrößerter Ausschnitt zeigt die dichte Anordnung der *meta*-TBA's in der thermodynamisch stabileren *E*-Konformation.

Dieses Erscheinungsbild zusammen mit einer gemessenen Höhe von  $2.7 \pm 0.1 \text{ \AA}$  sprechen für eine planare Struktur des *meta*-TBA, welches flach auf der Oberfläche aufliegt (Abbildung 84, unten rechts). Da die Moleküle nach der Adsorption immer noch beweglich sind, bedecken sie bevorzugt Stufenkanten und bilden Inseln auf der Oberfläche. Kleine Inseln liegen als ungeordnete Strukturen vor, werden diese jedoch größer, führen die intermolekularen Wechselwirkungen zu der Bildung von hochgeordneten Strukturen (Abbildung 84). Alle Moleküle liegen in der thermodynamisch stabileren *E*-Konformation vor. Wie bereits erwähnt, können diese TBA-Moleküle durch Bestrahlung mit UV-Licht<sup>[6, 7]</sup> isomerisiert werden. Durch kurzzeitiges (20 s) Anlegen einer Spannung ( $\sim 2 \text{ V}$ ) an der über der Insel positionierten STM-Spitze ist es nun möglich, mehrere Moleküle in der Insel in das *Z*-Isomer zu überführen. Das Erscheinungsbild des *Z*-Isomers unterscheidet sich deutlich von dem des *E*-Isomers. Die eine Hälfte des TBAs hat sich aus der Molekülebene herausgedreht, so dass eine *tert*-Butylgruppe hervorsteht, während die andere Hälfte unverändert geblieben



## 6 Molekulare Schalter auf Metalloberflächen

ist (s. Abbildung 85, rechts). Aus diesem Grund erscheint das *Z*-Isomer als ein zentraler heller Punkt mit drei seitlichen Kugeln, angeordnet in dreieckiger Form (Abbildung 85). Durch einen erneuten Puls (1.6 V, 5s) wird das *Z*-Isomer wieder in die planare *E*-Konfiguration überführt.<sup>[11]</sup>

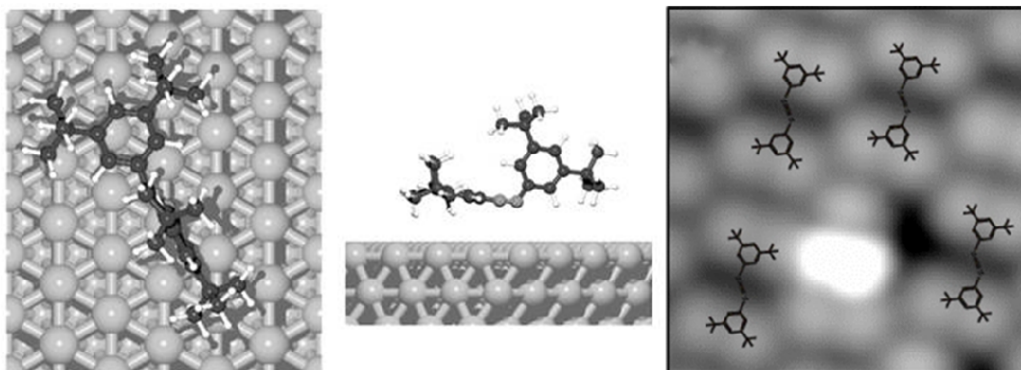


Abbildung 85: Ausschnitt aus einer geordneten Insel von *m*-TBA nach einem Spannungspuls (2 V, 20 s): das *Z*-Isomer **61<sub>Z</sub>** ist deutlich durch einen helleren und drei seitliche Punkte erkennbar, der eine Teil des Moleküls hat sich aus der Ebene herausgedreht und eine der *tert*-Butylgruppen steht hervor (berechnete Strukturen links).<sup>[12]</sup>

Der Einfluss der Wechselwirkung zwischen den Molekülen und der Oberfläche auf den Isomerisierungsprozess wird deutlich, wenn man das oben beschriebene Verhalten der *meta*-TBAs auf der Au(111)-Oberfläche mit den Ergebnissen auf anderen Metalloberflächen vergleicht.<sup>[12]</sup> Das Erscheinungsbild auf Cu(111) ist das gleiche wie auf Au(111): Alle Moleküle erscheinen als vier gleichmäßige Kugeln in rhombischer Anordnung und liegen somit in der stabileren *E*-Konformation vor. Ein großer Unterschied zeigt sich in dem Verhalten bei der Selbstorganisation der Moleküle. Aufgrund stärkerer Wechselwirkungen zu dem Substrat ist die Beweglichkeit der Moleküle stark eingeschränkt und es werden nur ungeordnete Inseln gebildet (Abbildung 86, links). Manipulationsversuche mit Hilfe der STM-Spitze durch Spannungspulse blieben erfolglos. Auch bei höheren Spannungen konnten weder Bewegungen noch Schaltvorgänge der *meta*-TBAs beobachtet werden.

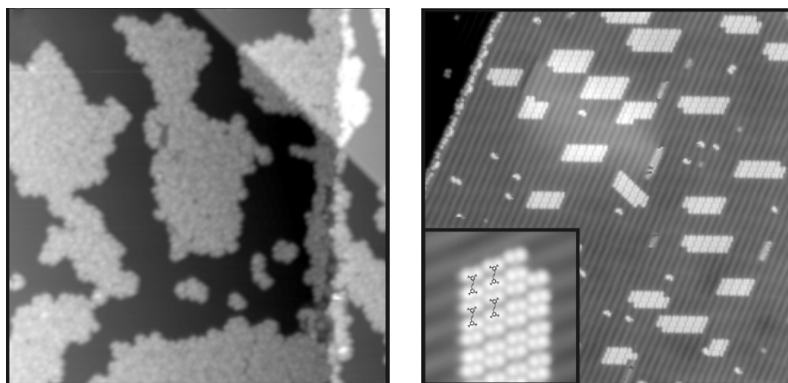
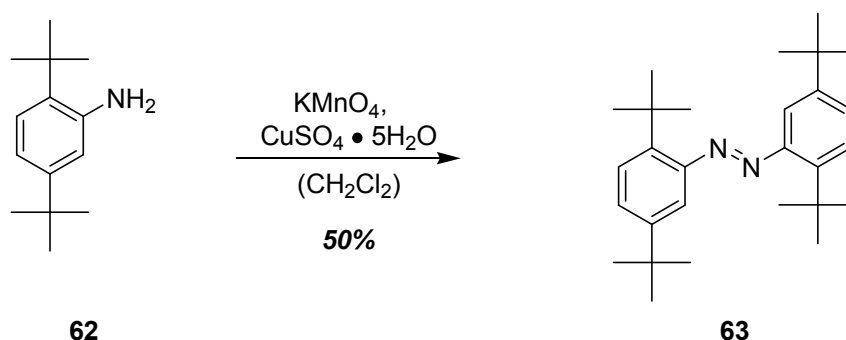


Abbildung 86: *E-m*-TBA **61<sub>E</sub>** auf verschiedenen Metalloberflächen: auf Cu(111) werden nur ungeordnete Inseln gebildet (links); auf Au(100) bildet *meta*-TBA kleine geordnete Inseln.

Da die Isomerisierung auf Cu(111) unterdrückt wurde, sie aber auf Au(111) gelang, wurde entschieden, auf Gold als Substrat zurückzukehren. Diesmal sollte der Einfluss der Oberflächenstruktur auf die Adsorption und das Isomerisierungsverhalten des TBAs **61** untersucht werden. Das *m*-TBA bildet auf der Au(100)-Oberfläche die bereits von der Au(111)-Oberfläche bekannten gleichmäßigen Strukturen von parallel angeordneten Molekülen. Im Vergleich zu der Au(111)-Oberfläche werden hier allerdings nur kleine Inseln gebildet (Abbildung 86, rechts). Dies deutet auf eine geringere Mobilität der Moleküle hin, welche durch die leicht wellige Struktur der Au(100) Oberfläche zu erklären ist. Versuche der Manipulation der *meta*-TBA's blieben in diesem Fall ebenso wie auf Cu(111) erfolglos.<sup>[12]</sup>

#### 6.1.2 2,2',5,5'-Tetra-*tert*-butylazobenzol (*p*-TBA)



Schema 29: Synthese von 2,2',5,5'-Tetra-*tert*-butylazobenzol **63** (*p*-TBA) durch oxidative Kupplung aus 2,5-Di-*tert*-butylanilin.

Ein weiterer Faktor, der untersucht werden sollte, ist der Einfluss der Lage der Substituenten auf die Adsorption und die Isomerisierung der TBAs auf Metalloberflächen. Dafür wurde das Substitutionsmuster von 3,5-Di-*tert*-butyl (*meta*)- in eine 2,5-Di-*tert*-butyl (*para*)-Substitution geändert. Die Synthese des 2,2',5,5'-Tetra-*tert*-butylazobenzols (*p*-TBA) **63** erfolgt durch oxidative Kupplung mit Kaliumpermanganat aus 2,5-Di-*tert*-butylanilin **62**. (Schema 29).

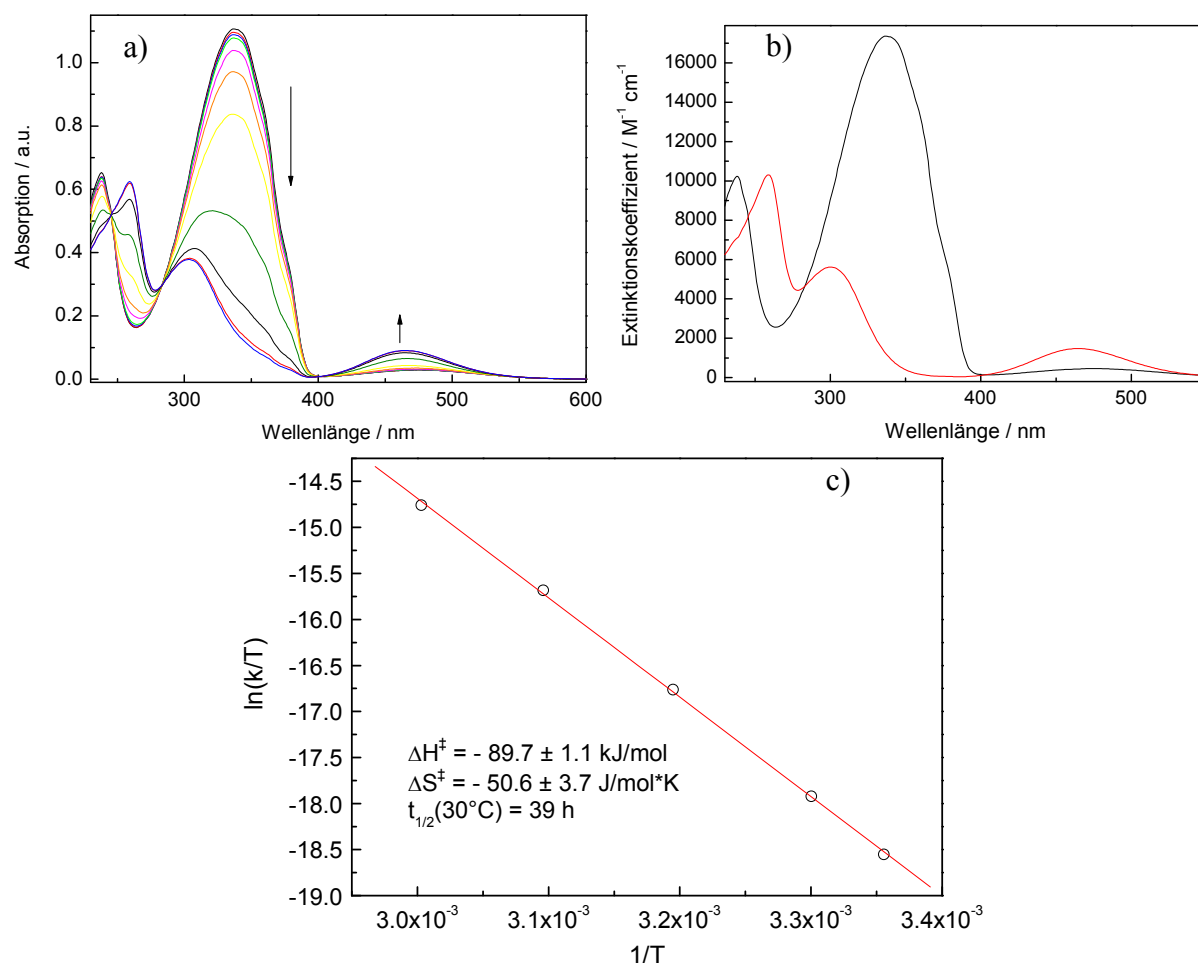


Abbildung 87: a)  $E \rightarrow Z$  Isomerisierung von **63** in Cyclohexan bei 25 °C (2 Kantenfilter  $\lambda_{\max T} = 358 \text{ nm}$ ,  $T = 35\%$ ,  $\text{HWB} = 42 \text{ nm}$ ) b) UV/Vis-Spektren von **63<sub>E</sub>** (—,  $\epsilon_{337 \text{ nm}} = 17400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) und von **63<sub>Z</sub>** (—,  $\epsilon_{300 \text{ nm}} = 5600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) in Cyclohexan bei 25 °C; c) van't Hoff Auftragung zur Berechnung der thermodynamischen Aktivierungsparameter der thermischen  $Z \rightarrow E$  Isomerisierung ( $\Delta H^\ddagger = 89.7 \pm 1.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -51 \pm 3.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und  $t_{1/2}(30^\circ \text{C}) = 39 \text{ h}$ ).

Die *ortho*-Substitution durch die *tert*-Butylgruppe führt zu der bekannten bathochromen Verschiebung sowohl der  $\pi, \pi^*$ , als auch der  $n, \pi^*$ -Bande im UV/Vis-Spektrum in Cyclohexan.<sup>[13]</sup> Beide Absorptionsbanden verschieben sich um ungefähr 12 nm im Vergleich zu dem *m*-TBA **61**. Die Bestrahlungsexperimente in Cyclohexan ergeben ein ähnliches Schaltverhalten wie bei dem *meta*-substituierten TBA **61**. Durch Lichteinwirkung bei 358 nm findet die  $E \rightarrow Z$ -Isomerisierung statt (Abbildung 87a), welche durch Wärmeeinwirkung wieder umgekehrt wird. Auffällig dabei ist die wesentlich geringere kinetische Stabilität des *Z*-Isomers. Auch dies ist auf den *ortho*-Substituenten zurückzuführen. Der *ortho*-Substituent führt vermutlich zu einer größeren sterischen Wechselwirkung im Übergangszustand, so dass dieser keine wesentlich geordnetere Struktur gegenüber dem *Z*-Isomer einnehmen kann. Somit wird auch die Entropie des Übergangszustandes nur wenig abnehmen, so dass der

## 6 Molekulare Schalter auf Metalloberflächen

Entropieunterschied  $\Delta S^\ddagger$  der thermischen  $Z \rightarrow E$  Isomerisierung weniger negativ ausfällt. Die *tert*-Butylgruppe in der *ortho*-Position bewirkt eine Reduzierung der Ordnung des Übergangszustandes, verglichen mit dem *m*-TBA **61**. Dies führt zu einer Anhebung der Entropie des Übergangszustandes und somit zu einer geringeren Entropiedifferenz  $\Delta S^\ddagger$  ( $\Delta S^\ddagger = -50.6 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  für *p*-TBA **63**). Da die Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$  und damit die Aktivierungsenergie  $E_a^\ddagger$  nahezu unverändert bleibt, verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich. Die Halbwertszeit der thermischen  $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung bei 30 °C für *p*-TBA **63** beträgt nur noch 39 h, während das *m*-TBA **61** bei derselben Temperatur 540 h benötigt, um die Hälfte der *Z*-Isomere in das *E*-Isomer umzuwandeln.

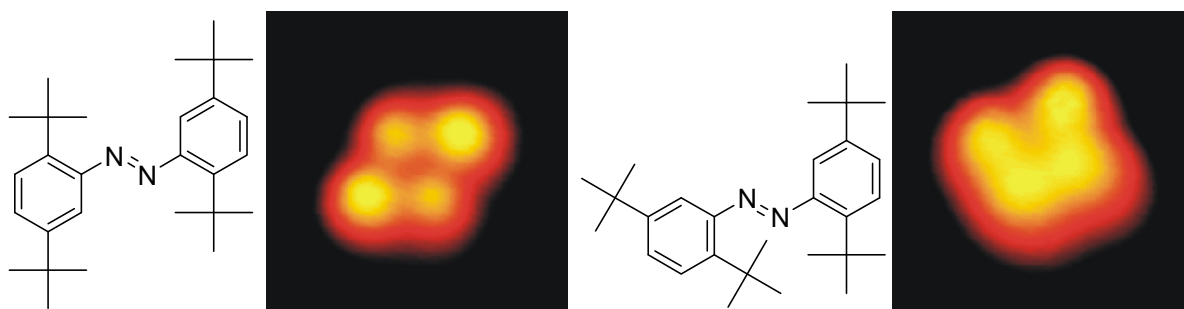


Abbildung 88: Mögliche Erscheinungsformen des *E*-Isomers von *p*-TBA **63** auf einer Cu(111) Oberfläche: Die rhombische Form ist die am häufigsten auftretende Konformation (92%), die *tert*-Butylgruppen sind parallel zueinander angeordnet (links), während in der energetisch ungünstigeren Trapez-Form (8%) die beiden *ortho*-ständigen *tert*-Butylgruppen auf einer Seite sind und somit eng beieinander stehen.

Durch die 2,5-Substitution wird die Symmetrie im Molekül aufgehoben, so dass durch Drehung um die C-N-Bindung zwei unterschiedliche Konformationen für das *E*-Isomer möglich werden (Abbildung 88). Nach dem Aufdampfen auf eine Cu(111)-Oberfläche wurden auch zwei verschiedene Erscheinungsformen des *E*-Isomers beobachtet: In der vermeintlich energetisch stabileren Konformation (~92%) sind die *tert*-Butyl-Gruppen paarweise parallel angeordnet (Abbildung 88a). Die vier *tert*-Butylgruppen bilden eine rhombische Form, während in der zweiten Konformation (~8%) die *tert*-Butylgruppen paarweise in einem Winkel zueinander stehen. Dabei kommen sich zwei der Gruppen sehr nahe, was zu sterischen Wechselwirkungen führt. Die gegenüberliegenden *tert*-Butyl-Substituenten zeigen weiter auseinander, so dass diese Konformation trapezförmig erscheint (Abbildung 88b).

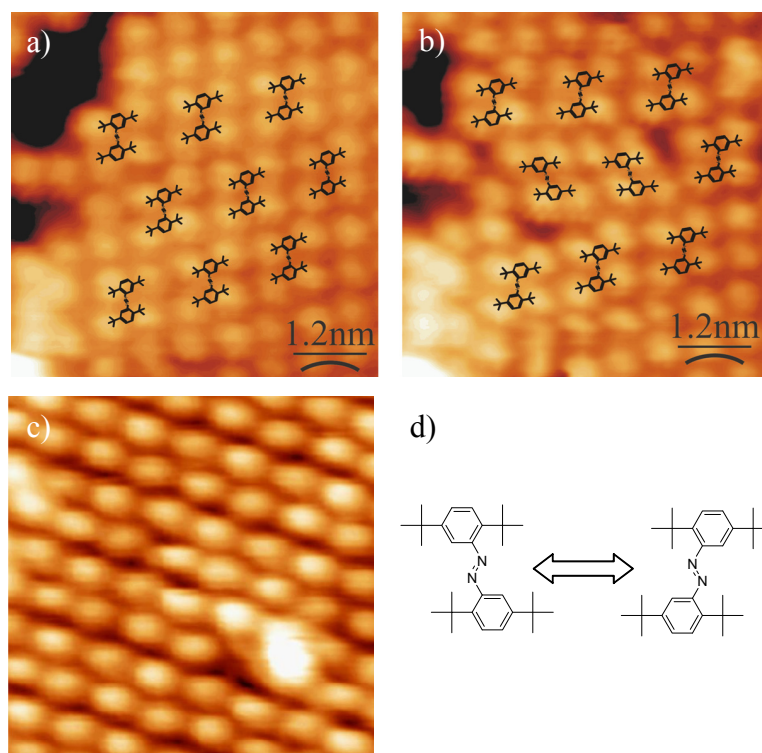


Abbildung 89: *para*-TBA **63** auf einer Au(111)-Oberfläche a) dichte Packung von Molekülen mit derselben Chiralität, b) nach dem Anlegen eines Spannungspulses von -2V treten Moleküle der anderen Chiralität auf oder c) hellere intensivere Kugeln innerhalb einer Insel stellen vermutliche Z-Isomere dar d) auf der Oberfläche erscheinen die Moleküle bedingt durch ihre Asymmetrie in zwei Chiralitäten.

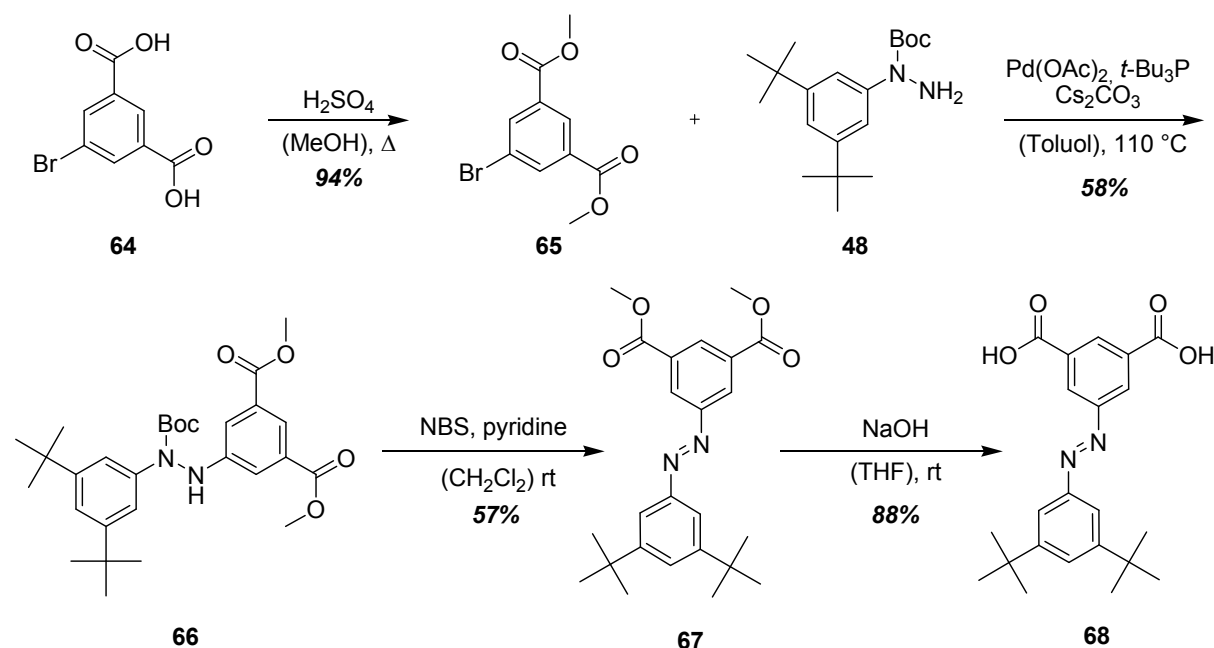
Da sich die Au(111)-Oberfläche als bestes Substrat für Schaltexperimente herausgestellt hat (s. Kapitel 6.1.1), wurde auch das *p*-TBA **63** auf dieser Oberfläche untersucht (Abbildung 89). Die Moleküle bilden auf Au(111) ähnlich wie *m*-TBA **61** hochgeordnete Inseln, beginnend von den Stufenkanten des Substrats. Im Gegensatz zu der Cu(111) Oberfläche ist, vermutlich durch die erhöhte Mobilität auf der Au(111)-Oberfläche, nur die Konformation, in der die Substituenten parallel angeordnet sind, zu beobachten. Aufgrund der Asymmetrie des Moleküls können sich die Moleküle auf der Oberfläche in zwei Chiralitäten anordnen (s. Abbildung 89). Die Inseln bestehen jedoch ausschließlich aus *E*-Isomeren einer Chiralität (Abbildung 89a). Wird ein Spannungspuls von 2V angelegt, erscheint wie im Falle des *m*-TBAs **61** ein hellerer Kontrast, welche die charakteristische Höhe eines Z-Isomers von 3.8 Å aufweist (Abbildung 89c). Die Konfiguration konnte jedoch bis jetzt nicht vollständig bestätigt werden, da es nicht möglich war, diese wieder in den Ausgangszustand zurückzusetzen. Einzelne Moleküle ändern beim Anlegen des Pulses, wahrscheinlich durch Rotation beider Phenylringe, ihre Chiralität (Abbildung 89b). Diese Art von „Schalten“ wird nur in der Nähe von Lücken in den Inseln beobachtet, da zwei entgegengesetzte Enantiomere nebeneinander mehr Raum in Anspruch nehmen, als zwei Moleküle identischer Chiralität. In

diesem Fall wird deutlich, dass die dichte Anordnung in den Inseln störend für die Isomerisierung der Azobenzole ist, da die Moleküle in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt werden.

### 6.2 3,5-Di-*tert*-butyl-3',5'-dicarboxylazobenzol (DBDCA)

Wie die Untersuchungen der TBAs gezeigt haben, spielen die Mobilität der Moleküle und die Wechselwirkungen untereinander eine wichtige Rolle bezüglich des Schaltverhaltens auf Metalloberflächen. Wenn die Aktivierungsenergie des Schaltvorganges höher ist als die Aktivierungsenergie für eine laterale Bewegung, besteht keine Möglichkeit, einzelne Moleküle zu schalten. Aus diesem Grund konnten bis jetzt nur Moleküle in dicht gepackten Inseln geschaltet werden.<sup>[6, 11]</sup> Die benachbarten Moleküle beeinflussen jedoch das Schaltverhalten der Azobenzole durch elektronische und sterische Wechselwirkungen. Um die durch diese Einflüsse entstehenden Komplikationen zu vermeiden, ist es erstrebenswert, alternative Wege zur Stabilisierung der molekularen Schalter auf den Metalloberflächen zu entwickeln. Dies sollte es ermöglichen, das Schaltverhalten einzelner Moleküle besser untersuchen zu können. Organische Moleküle haben die Möglichkeit, durch ungerichtete, relativ schwache, nicht kovalente Bindungen, wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen, mit der Metalloberfläche wechselzuwirken. Durch das Zusammenspiel von intermolekularen Kräften und feinen Molekül-Substrat-Wechselwirkungen entstehen so supramolekulare Strukturen. Die räumliche Struktur wird dabei durch die chemische Zusammensetzung der einzelnen Moleküle bestimmt.<sup>[14-17]</sup>

Das Design des hier angestrebten Moleküls besteht zum einen aus Substituenten, welche in der Lage sind, durch gerichtete nicht-kovalente Bindungen das Azobenzol auf der Metalloberfläche zu stabilisieren. Zum anderen liegt das Molekül durch den Aufbau eines intermolekularen Netzwerkes mehr oder weniger isoliert vor und erlaubt so Untersuchungen zum Schaltverhalten an einzelnen Molekülen. Das dafür angestrebte Azobenzol besitzt an einem der Phenylringe in beiden *meta*-Positionen Carboxylgruppen während an dem zweiten Ring die *tert*-Butylgruppen erhalten bleiben, so dass dieser in seiner Beweglichkeit nicht eingeschränkt werden sollte.



Schema 30: Synthese von 3,5-Di-*tert*-butyl-3',5'-dicarboxylazobenzol **68** (DBDCA).

Die Synthese des 3,5-Di-carboxyl-3',5'-*tert*-butylazobenzols **68** erfolgte über mehrere Stufen ausgehend von 3-Bromisophthalsäure **64**. Zuerst wurde **64** in den entsprechenden Dimethylester **65** überführt und im Anschluss durch die von Lim<sup>[18]</sup> entwickelte palladiumkatalysierte Kupplung mit dem *N*-Boc-geschützten Phenylhydrazin **48** zu dem Azobenzolvorläufer **66** umgesetzt. Anschließend erfolgte die Oxidation durch NBS und Pyridin bei Raumtemperatur zu dem Azobenzoldimethylester **67**. Im letzten Schritt wurde der Ester mit Natriumhydroxid verseift, so dass das gewünschte Dicarboxylazobenzol **68** erhalten wurde. Da die Carboxylgruppen *meta* zu der N=N-Doppelbindung angebracht sind, haben sie keinen elektronischen Einfluss auf die Bandenlage des Azobenzols im UV/Vis-Spektrum. Durch Bestrahlung mit UV-Licht bei 364 nm findet die Isomerisierung zu dem *Z*-Isomer (PSS =  $68_Z/68_E = 84/16$ ) statt. Die Bestrahlung mit  $\lambda > 400$  nm bzw. thermische Aktivierung leitet die *Z*→*E* Isomerisierung ein. Durch die *meta*-Verknüpfung der Säuregruppen zur N=N-Doppelbindung kommt die elektronenziehende Wirkung dieser kaum zum Tragen: Die Aktivierungsenergie und die Übergangsentropie wurden nur leicht abgesenkt.

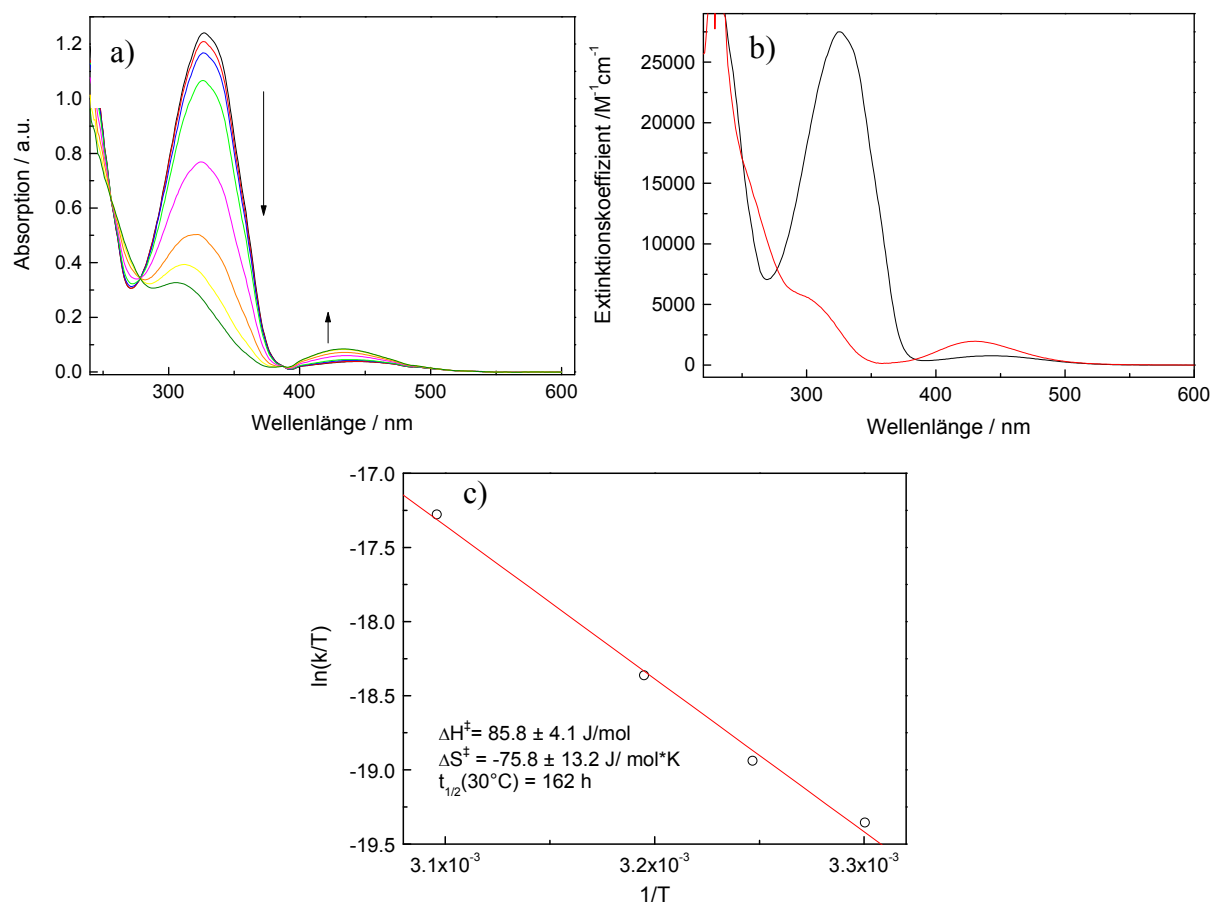


Abbildung 90: a)  $E \rightarrow Z$  Isomerisierung von **68** in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MeOH}$  10/1 bei 25 °C (2 Kantenfilter  $\lambda_{\text{maxT}} = 364 \text{ nm}$ ,  $T = 26\%$ ,  $\text{HWB} = 26 \text{ nm}$ ); b) UV/Vis-Spektren von **68**<sub>E</sub> (—,  $\epsilon_{335\text{ nm}} = 27500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) und von **68**<sub>Z</sub> (—,  $\epsilon_{297\text{ nm}} = 5700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MeOH}$  10/1 bei 25 °C; c) van't Hoff Auftragung zur Bestimmung der thermodynamischen Aktivierungsparameter der thermischen  $Z \rightarrow E$  Isomerisierung ( $\Delta H^\ddagger = 85.8 \pm 4.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -75.8 \pm 13.2 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  und  $t_{1/2}(30^\circ\text{C}) = 162 \text{ h}$ ).

Beide Veränderungen zusammen wirken in die gleiche Richtung und führen so zu einer erheblichen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ( $t_{1/2} = 162 \text{ h}$ ), verglichen mit dem *meta*-TBA **61** ( $t_{1/2} = 540 \text{ h}$ ). Durch die Verwendung eines wesentlich polareren Lösungsmittelgemisches und den damit verbundenen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, sind die berechneten Werte allerdings nur unter Vorbehalt mit den Werten der in Cyclohexan vermessenen Azobenzole zu vergleichen.<sup>[19]</sup>



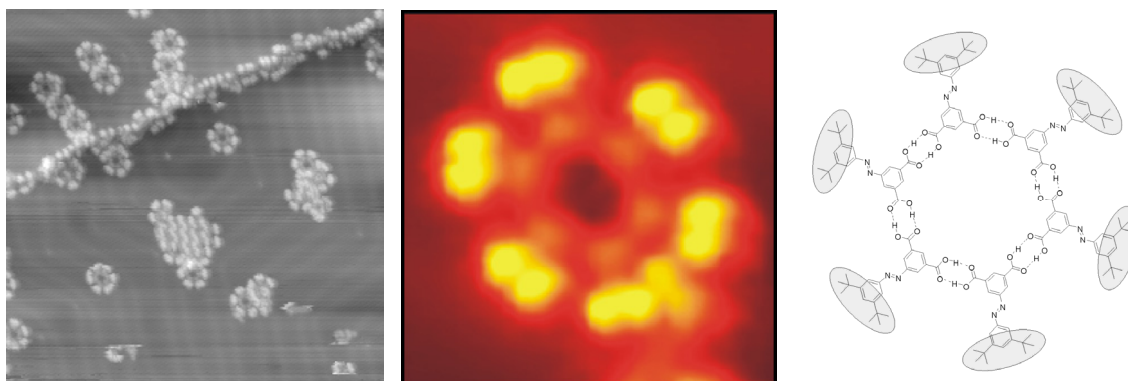


Abbildung 91: 3,5-Di-*tert*-Butyl-3',5'-di-carboxylazobenzol **68** auf eine Au(111)-Oberfläche: Die Moleküle lagern sich an den Stufenkanten an, bilden kleine Inseln und hauptsächlich ringförmige Cluster aus sechs Molekülen (Mitte). In diesen Rosetten zeigen die Säuregruppen in das Innere des Ringes und bilden dort stabile Wasserstoffbrückenbindungen untereinander aus (Mitte und rechts).

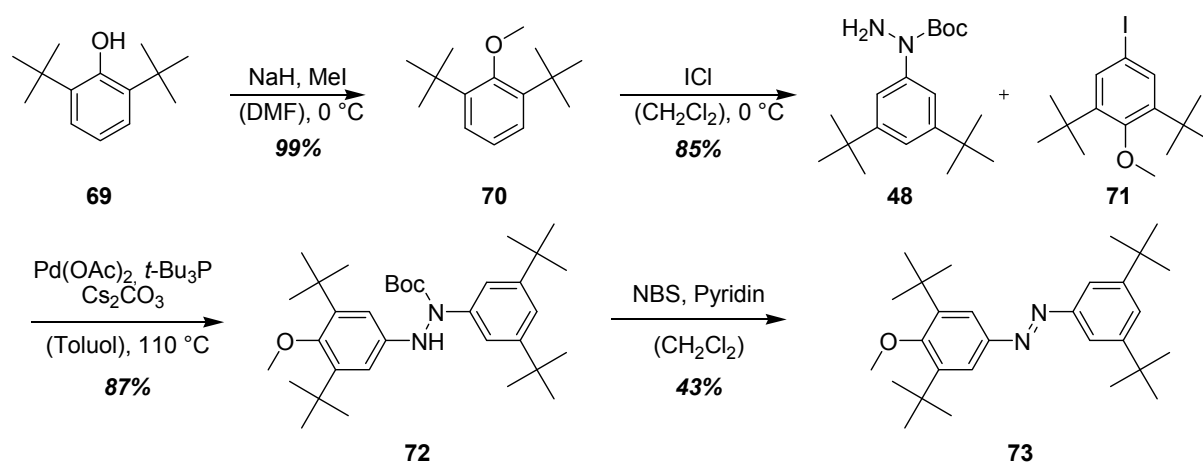
Wird DBDCA **68** auf eine Au(111)-Oberfläche aufgebracht, entstehen teilweise geordnete kleine Inseln mit in Reihen angeordneten DBDCA-Molekülen.<sup>[20]</sup> Als Hauptadsorptionsmotiv (~ 85%) entstehen jedoch ringförmige Cluster (Rosetten) (Abbildung 91). Diese Struktur ist ein bekanntes Motiv organischer Moleküle:<sup>[21]</sup> Eine solche hexagonale Form entsteht durch die Übertragung des 120° Winkels der *meta*-Verknüpfung der Carboxylgruppen auf die supramolekulare Struktur. Die großen helleren "Kugeln" werden den *tert*-Butylsubstituenten zugeordnet, während die nach innen gerichteten, wasserstoffbrückenausbildenden Säuregruppen nur als schwacher Kontrast auf dem STM-Bild erscheinen. Manipulationsexperimente mit Hilfe der STM-Spitze zeigen die große Stabilität dieser Zusammenschlüsse: Nur ganze Rosetten konnten bewegt, aber keine Einzelmoleküle aus diesen entfernt werden. Versuche, die Azobenzole in den Rosetten zu schalten, blieben erfolglos. Dafür verantwortlich sind vermutlich erhöhte Wechselwirkungen des Dicarboxylphenylrings mit der Metalloberfläche, da durch das Fehlen von *tert*-Butylgruppen der Ring nicht von der Oberfläche angehoben wird. Stattdessen wurden bei höheren Spannungen (> 2V) die Moleküle irreversibel chemisch verändert, ohne bewegt oder geschaltet worden zu sein.<sup>[20]</sup>

### 6.3 Methoxy-tetra-*tert*-butylazobenzole M-TBA

Um die molekularen Anforderungen der Isomerisierung zu untersuchen, wurden die elektronischen Eigenschaften des Tetra-*tert*-butylazobenzols variiert. Die vier *tert*-Butylgruppen wurden beibehalten, aber zusätzlich wurden in den *para*-Positionen eine oder zwei elektronenschiebende Methoxysubstituenten eingeführt.

6.3.1 Mono-methoxy-tetra-*tert*-butylazobenzol

Durch Einführen nur einer Methoxygruppe wurde eine Asymmetrie und damit ein Dipolmoment im *E*-Isomer erzeugt. Die Synthese des Mono *para*-methoxy- substituierten TBAs (M-TBA) ist in Schema 31 dargestellt. 2,6-Di-*tert*-butylphenol **69** wurde mit Methyljodid und Natriumhydrid in den Methylether **70** überführt. Dieser wurde im Anschluss mit Iodmonochlorid in der *para*-Position zum Ether iodiert **71** und mit *N*-Boc-phenylhydrazin **48** unter Palladiumkatalyse zum *N*-Boc-*N*-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-*N'*-(3',5'-di-*tert*-Butyl-4-Methoxyphenyl)hydrazin **72** umgesetzt. Dieses wird im letzten Schritt mit NBS und Pyridin zu dem gewünschten Azobenzol **73** oxidiert.



Schema 31: Synthese des 4-Methoxy-3,3',5,5'-tetra-*tert*-butylazobenzols **73** (M-TBA).

Die Methoxy-Gruppe in *para*-Position bewirkt eine für Elektronendonoren zu erwartende Rotverschiebung der  $\pi\text{-}\pi^*$  Bande im UV/Vis-Spektrum um 9-10 nm ( $\lambda_{\text{max}}(\mathbf{73_E}) = 335$  nm und  $\lambda_{\text{max}}(\mathbf{73_Z}) = 289$  nm)<sup>[22]</sup> (Abbildung 92b). Durch Bestrahlen mit Licht bei 365 nm wird die *E*→*Z* Isomerisierung eingeleitet, bis ein photostationärer Zustand von 95% **73<sub>Z</sub>** erreicht wird (Abbildung 92a). Durch Bestrahlung mit Licht  $\lambda > 400$  nm findet die *Z*→*E*-Isomerisierung statt. Durch Untersuchungen der thermischen *Z*→*E* Isomerisierung wurden die thermodynamischen Parameter dieser Reaktion ermittelt. Die im Vergleich zum *m*-TBA **61** ( $\Delta S^\ddagger = -77 \pm 18$  Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) weniger negative Übergangsentropie des M-TBA ( $\Delta S^\ddagger = 37.8 \pm 5.2$  Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) deutet auf eine geringere Ordnung des Übergangszustandes hin. Als Ursache kann der elektronenschiebende Charakter der Methoxygruppe, welche eine Beschleunigung der Reaktion bewirkt, angesehen werden. Gleichzeitig erhöht sich die Aktivierungsenergie  $E_a^\ddagger$  von 90.5 kJmol<sup>-1</sup> für *m*-TBA **61** auf 101.5 kJmol<sup>-1</sup> für M-TBA **73** ( $\Delta E_a = 90.5 \pm 2.9$  kJ·mol<sup>-1</sup>). Insgesamt führt die Einführung des *para*-Methoxysubstituenten zu einer 1.6 fachen Beschleunigung ( $t_{1/2}(30\text{ °C}) = 330$  h) der Reaktionsgeschwindigkeit. Die im Vergleich zum *m*-TBA **61** ( $t_{1/2} = 540$  h) höhere Reaktionsgeschwindigkeit von M-TBA **73** ist ein bereits aus der

## 6 Molekulare Schalter auf Metalloberflächen

Literatur bekanntes Phänomen: *para*-Substituenten, egal ob Donoren oder Akzeptoren erhöhen durch ihre elektronischen Einwirkungen die Geschwindigkeit der thermischen *Z*→*E*-Isomerisierung.<sup>[22]</sup>

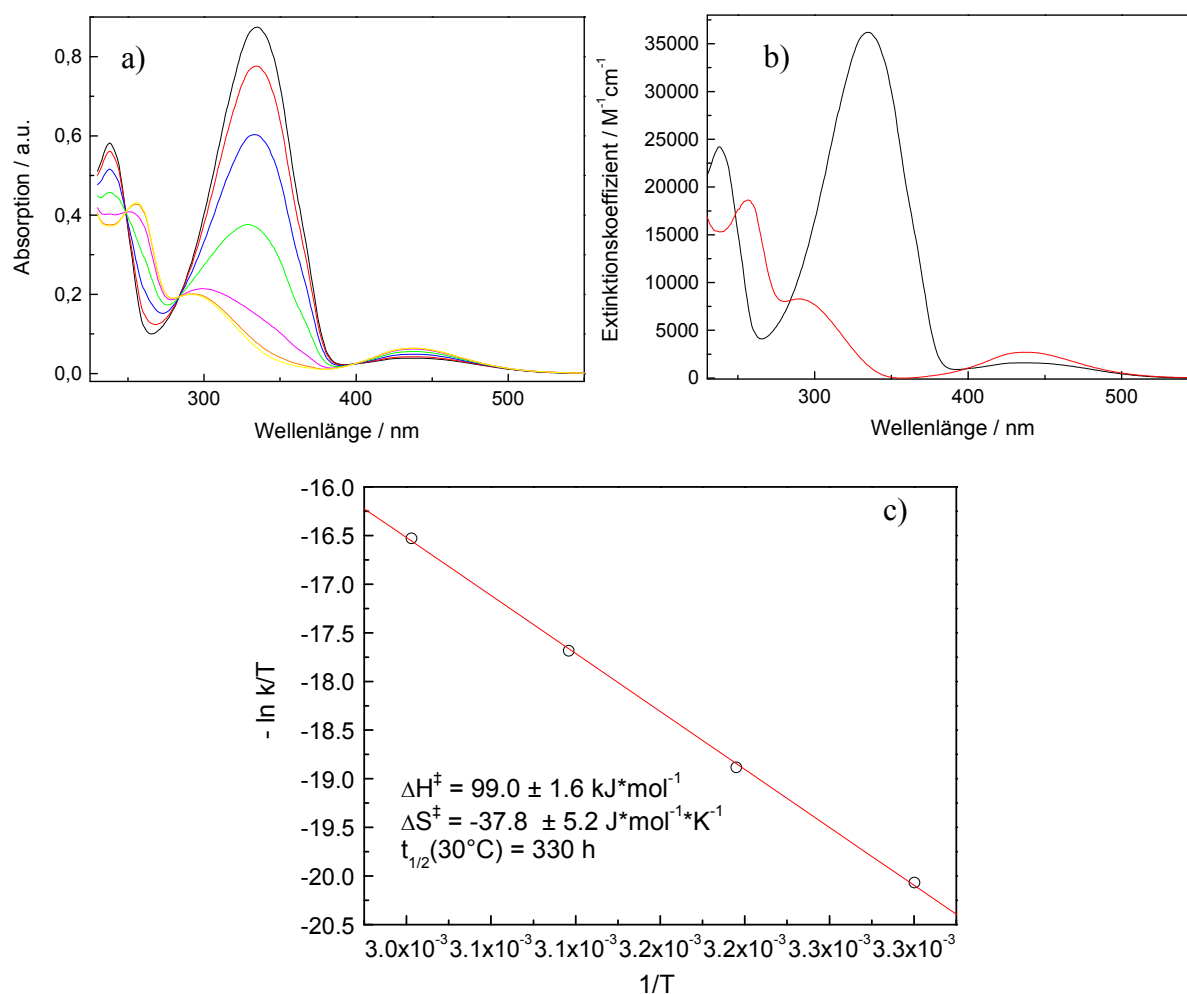


Abbildung 92: a) *E*→*Z* Isomerisierung von **73** in Cyclohexan bei 25 °C (2 Kantenfilter  $\lambda_{\text{maxT}} = 364 \text{ nm}$ ,  $T = 26\%$ ,  $\text{fwhm} = 26 \text{ nm}$ ); b) UV/Vis-Spektren von **73<sub>E</sub>** (—,  $\epsilon_{335 \text{ nm}} = 36200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) und von **73<sub>Z</sub>** (—,  $\epsilon_{289 \text{ nm}} = 8280 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) in Cyclohexan bei 25 °C; c) van't Hoff Auftragung zur Berechnung der thermodynamischen Aktivierungsparameter der thermischen *Z*→*E* Isomerisierung ( $\Delta H^\ddagger = 99,0 \pm 1,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -37,8 \pm 5,2 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  und  $t_{1/2}(30^\circ\text{C}) = 330 \text{ h}$ ).

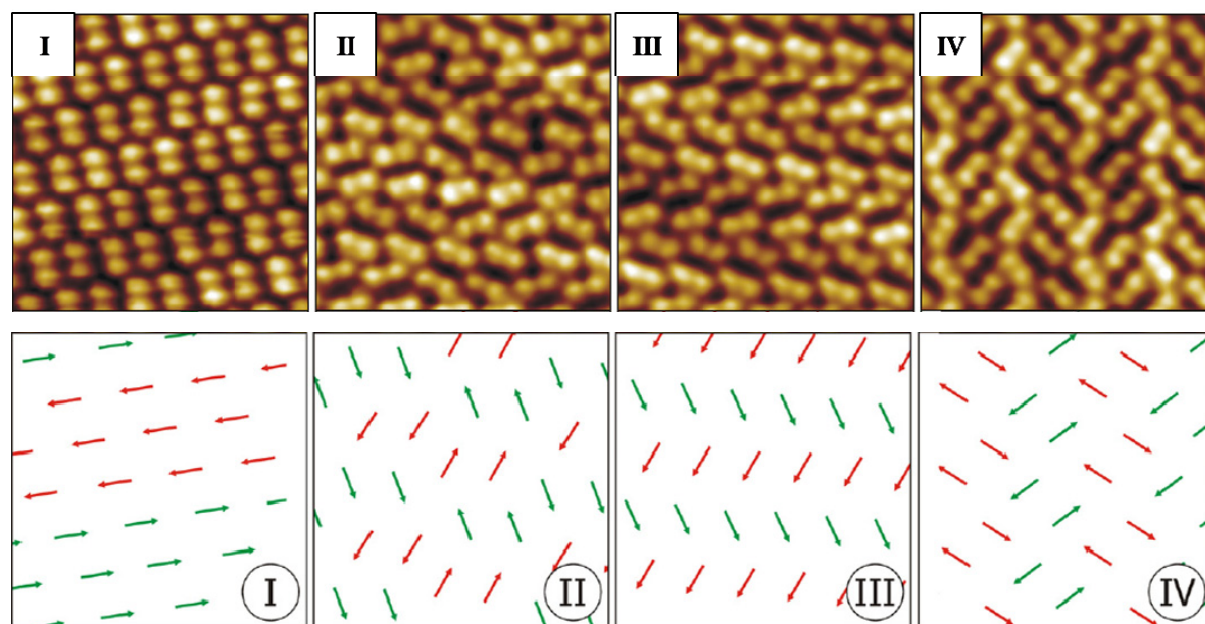


Abbildung 93: M-TBA **73** bildet auf einer Au(111)-Oberfläche vier unterschiedliche Strukturen I-IV; In der oberen Reihe sind die STM-Bilder gezeigt, während die unteren Abbildungen die Ausrichtung der Moleküle, bedingt durch die Asymmetrie von M-TBA, in den entsprechenden Strukturen darstellt.

Bringt man das M-TBA **73** auf eine Au(111)-Oberfläche, bilden sich, wahrscheinlich aufgrund des vorhandenen Dipolmoments, vier verschiedene Strukturen mit unterschiedlichem Schaltverhalten aus (Strukturen I-IV, Abbildung 93). Struktur I stellt die schon von *meta*-TBA (s. Kapitel 6.1.1) und auch di-M-TBA (s. Kapitel 6.3.2) bekannte Struktur dar. Diese besteht aus regelmäßigen Reihen parallel angeordneter Moleküle. Strukturen II und III koexistieren innerhalb einer Insel und zeigen auf den ersten Blick die gleiche Anordnung der Moleküle. Sieht man sich die Strukturen genauer an, wird deutlich, dass die Ausrichtung der Moleküle, bedingt durch das Dipolmoment in den beiden Strukturen sich unterscheiden: Die *tert*-Butylgruppen an dem Phenylring der zusätzlich die Methoxygruppe trägt, erscheinen intensiver. II besteht aus sich abwechselnden Doppelreihen von III. In IV sind keine parallelen Dipole zu erkennen, die Moleküle lagern sich paarweise mit entgegengesetzten Dipolmomenten zusammen. Durch Anlegen von Spannungspulsen von  $\sim 1.7$  V wird die  $E \rightarrow Z$ -Isomerie in III und IV eingeleitet. Auch hier sind die Z-Isomere an dem auftretenden intensiveren Kontrast, bedingt durch die dreidimensionale Struktur des Isomers, zu erkennen. Ähnlich wie im *m*-TBA **61** schalten nicht nur die Moleküle unter der STM-Spitze, sondern auch Moleküle in Entfernungen bis zu 40 nm. In diesem Fall isomerisieren die Azobenzole nur in den Strukturen III und IV und nicht wie im Falle von *m*-TBA **61** in Struktur I. Durch Anlegen einer Spannung von 1.6 V können die Z-M-TBA **73<sub>Z</sub>** Moleküle wieder in die *E*-Form zurückgeschaltet werden. Diese Ergebnisse zeigen die Bedeutung der molekularen Struktur

## 6 Molekulare Schalter auf Metalloberflächen

nicht nur in Hinsicht auf die elektronischen Eigenschaften innerhalb des Moleküls, sondern auch bezüglich der Selbstorganisation innerhalb der großen Inseln auf der Oberfläche. Die Isomerisierbarkeit wird von der Struktur innerhalb der Inseln und damit der lokalen Umgebung beeinflusst. Werden mehrere Moleküle innerhalb einer Insel geschaltet, fällt auf, dass nur bestimmte Moleküle isomerisieren. In Struktur III schaltet jedes dritte Molekül in einer Reihe und in nur jeder zweiten Reihe (Abbildung 94b). Durch wiederholte  $E \leftrightarrow Z$ -Isomerisierung zeigt sich die Reversibilität der Reaktion. Auffällig dabei ist, dass immer die gleichen Moleküle schalten, d.h. es bestehen bevorzugte Orte für die Isomerisierung. Die Abstände der isomerisierenden Moleküle sind identisch mit der Überlagerung des Gitters der molekularen Monolage und der Au(111)-Oberfläche, d.h. deren Kommensurabilität (Abbildung 94).

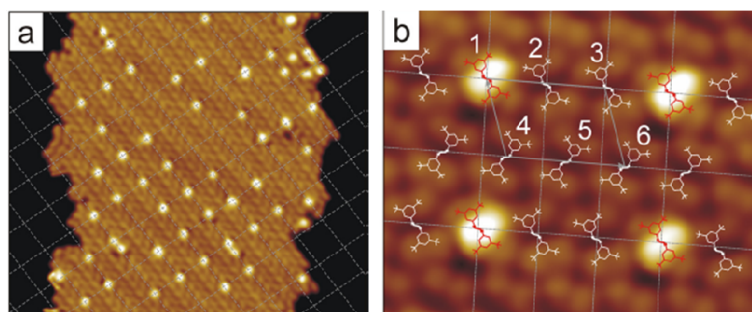


Abbildung 94: a) Regelmäßige Anordnung der Z-M-TBA-Moleküle innerhalb einer Insel der Struktur III; die Abstände der isomerisierten Moleküle entspricht der Kommensurabilität des Gitters der Au(111)-Oberfläche und der molekularen Monolage, b) Jedes dritte Molekül in jeder zweiten Reihe isomerisiert.

Diese Reversibilität macht deutlich, dass die Möglichkeit zur Isomerisierung an bestimmten Positionen innerhalb der Insel erhöht ist. Dies deutet auf besonders vorteilhafte Wechselwirkung zwischen den Azobenzolen und den Goldatomen, bezüglich der Reaktion hin.

Auch in Struktur IV zeigt sich eine Regelmäßigkeit in den Schaltvorgängen: Die Z-Isomere treten entlang der Fischgrätenstruktur der Au(111)-Oberfläche auf. Dies ist voraussichtlich auf vertikale Verschiebungen zwischen den fcc (kubisch flächenzentriert) und hcp (hexagonal dichteste Packung) Bereichen der Au(111)-Oberfläche zurückzuführen (Abbildung 95). Diese führen zu sterischen und elektronischen Änderungen in den Übergangsregionen der Oberfläche.<sup>[23, 24]</sup>

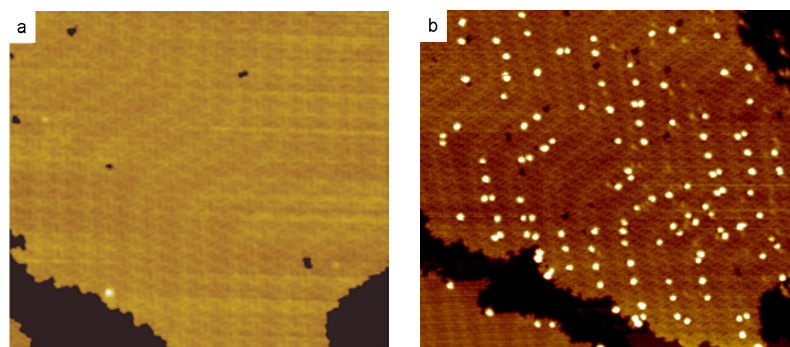
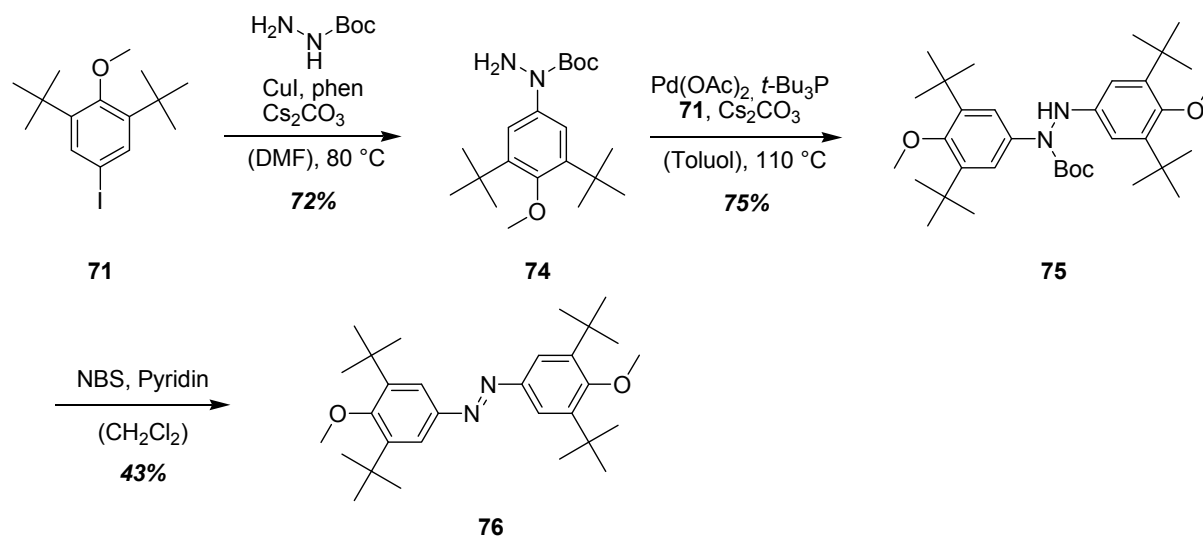


Abbildung 95:  $E \rightarrow Z$ -Isomerisierung in einer großen Insel der Struktur IV: a) vor dem Schalten sind nur  $E$ -Isomere zu sehen b) Nach mehreren Pulsen treten eine Vielzahl von  $Z$ -Isomeren entlang des Fischgrätenmusters der Au(111)-Oberfläche auf.

### 6.3.2 Di-methoxy-tetra-*tert*-butylazobenzol

Die Synthese des 4,4'-Dimethoxy-3,3',5,5'-tetra-*tert*-butylazobenzols (Di-M-TBA) **76** erfolgte durch eine palladiumkatalysierte Kupplung von 1,3-Di-*tert*-butyl-5-iodo-2-methoxybenzol **71** und *tert*-Butyl-1-(3,5-di-*tert*-butyl-4-methoxyphenyl)hydrazincarboxylat **74**, gefolgt von der Oxidation durch *N*-Bromsuccinimid (NBS) und Pyridin bei Raumtemperatur. Das benötigte Boc-geschützte Phenylhydrazin **74** wurde durch Kupplung von **71** und Boc-Carbazat mit CuI und Phenanthrolin als Katalysatorsystem<sup>[25]</sup> hergestellt (Schema 32).



Schema 32: Synthese von 4,4'-Dimethoxy-3,5,3',5'-tetra-*tert*-butylazobenzol **76**.

Mit der Einführung der zweiten Methoxygruppe wird die Symmetrie im Molekül wieder hergestellt, so dass das  $E$ -Isomer wie im Fall des *m*-TBA ohne ein Dipolmoment vorliegt. In den UV/Vis-Spektren kommt es zu einer weiteren bathochromen Verschiebung der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande des Azobenzols um 9 nm, sowohl im  $E$ - ( $\lambda_{\text{max}} = 344 \text{ nm}$ ) als auch im  $Z$ -Isomer ( $\lambda_{\text{max}} = 298 \text{ nm}$ ) (Abbildung 96). Durch Bestrahlung mit Licht bei 365 nm findet die Isomerisierung in die  $Z$ -Form statt. Diese mündet in einem bemerkenswerten photostationären Zustand von bis zu 97% **76<sub>Z</sub>**. Die thermische Isomerisierung des  $Z$ -Isomers in das  $E$ -Isomer wurde durch den



zweiten Donorsubstituenten noch einmal beschleunigt, so dass die Halbwertszeit nun  $t_{1/2} = 227$  h beträgt.

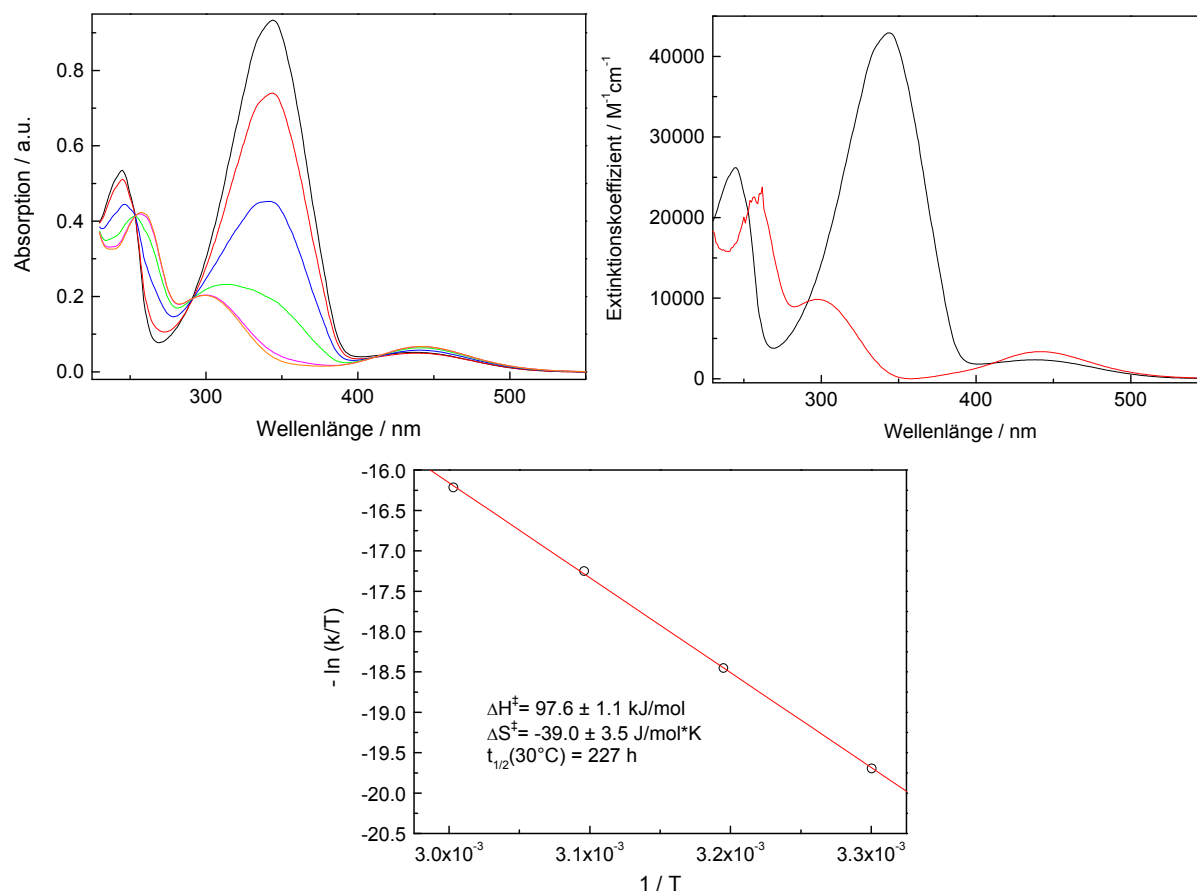


Abbildung 96: a)  $E \rightarrow Z$  Isomerisierung von **76** in Cyclohexan bei 25 °C (2 Kantenfiter  $\lambda_{\text{maxT}} = 364 \text{ nm}$ ,  $T = 26\%$ ,  $\text{fwhm} = 26 \text{ nm}$ ); b) UV/Vis-Spektren von **76<sub>E</sub>** (—,  $\epsilon_{344\text{nm}} = 42400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) und von **76<sub>Z</sub>** (—,  $\epsilon_{298 \text{ nm}} = 9700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) in Cyclohexan bei 25 °C; c) van't Hoff Auftragung zur Bestimmung der thermodynamischen Aktivierungsparameter der thermischen  $Z \rightarrow E$  Isomerisierung ( $\Delta H^\ddagger = 97.6 \pm 1.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -39.0 \pm 3.5 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  und  $t_{1/2}(30^\circ\text{C}) = 227 \text{ h}$ ).

Der Entropieunterschied ( $\Delta S^\ddagger = -39.0 \pm 3.5 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) ist leicht negativer als im M-TBA ( $\Delta S^\ddagger = -37.8 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ). Gleichzeitig nimmt die Aktivierungsenergie der thermischen Rückreaktion für das Di-MTBA etwas ( $E_{a(30^\circ\text{C})} = 100.1 \pm 1.1 \text{ kJmol}^{-1}$ ) ab, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit insgesamt wieder zunimmt. Wird das Di-M-TBA **76** auf eine Gold(111)-Oberfläche aufgebracht, entsteht die vom *m*-TBA **61** und als Struktur I des M-TBA **73** bekannte Struktur dichtest gepackter Moleküle des *E*-Isomers (Abbildung 97). Trotz der Variation der Isomerisierungsparameter (Spannung, Abstand zwischen der Metalloberfläche und STM-Spitze und Pulszeit) konnte keine Schaltung des Di-M-TBA zum *Z*-Isomer beobachtet werden.<sup>[26]</sup> Die unterdrückte Isomerisierung von M-TBA **73** (Struktur I) und Di-M-TBA **76** ist vermutlich ausschließlich auf die Methoxygruppen und die damit verbundenen

elektronischen Veränderungen innerhalb des Moleküls zurückzuführen, denn das *m*-TBA **61** hat gezeigt, dass aus dieser Struktur heraus eine Isomerisierung möglich ist.

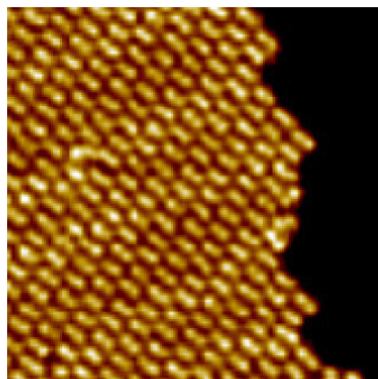


Abbildung 97: Di-M-TBA **76** auf einer Au(111)-Oberfläche: Die einzig gebildete Struktur entspricht der schon von TBA bekannten parallelen Anordnung in Reihen.

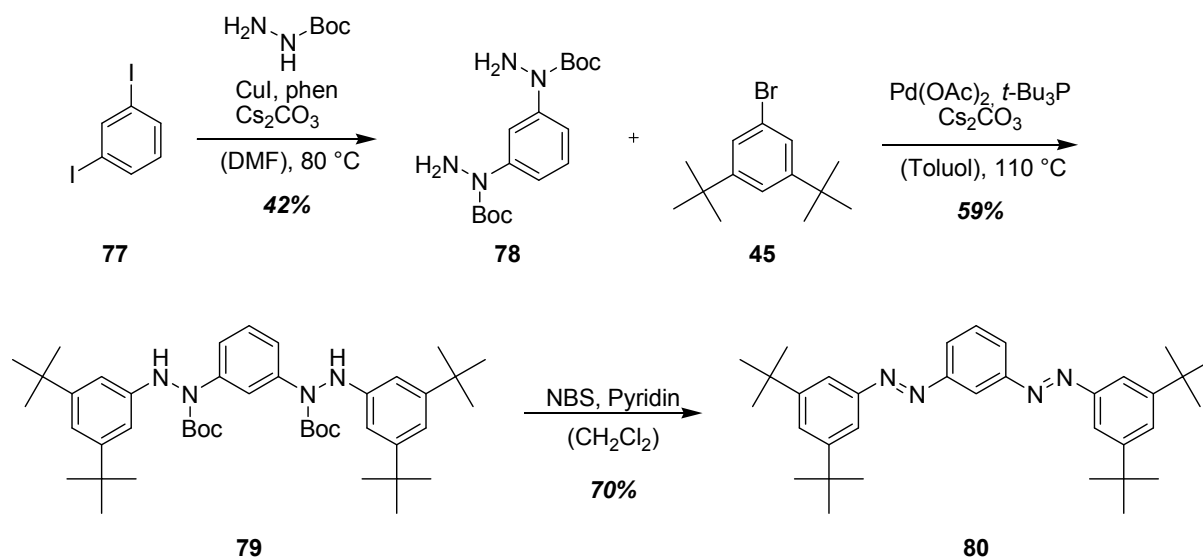
### 6.4 Bis-azobenzole

Nachdem nun verschiedene Einflüsse des Substitutionsmusters und der elektronischen Eigenschaften auf die Isomerisierbarkeit in Lösung und auf Metalloberflächen an Mono-Azobenzolen untersucht worden sind, sollten diese nun um eine weitere Azobenzoleinheit erweitert werden. Durch die Synthese eines Bis-Azobenzolschalters und die Untersuchungen bezüglich des Schaltverhaltens in Lösung und auf Metalloberflächen können erste Einblicke hinsichtlich der Eigenschaften von kovalent gebundenen Multi-Azobenzolschaltern gewonnen werden. Dabei stellt sich die Frage nach der elektronischen Kopplung der beiden Azobenzoleinheiten, je nach konstitutioneller Verknüpfung (*meta* vs. *para*-Bis-Azobenzol) und die damit verbundene potentielle Kooperativität des Schaltvorganges der beiden Azobenzolgruppen. Die ersten Synthesen von solchen Bis- bzw. Polyazoverbindungen erfolgten 1938 (*para*)<sup>[27]</sup> und 1945 (*meta*)<sup>[28]</sup> von Paul Ruggli und seinen Mitarbeitern.

#### 6.4.1 *meta*-Tetra-*tert*-butyl-bis-azobenzol

Die erste Synthese eines *meta*-Bisazobenzols gelang zum ersten Mal 1945 durch eine Reaktionssequenz bestehend aus Millkuppelung, Reduktion und erneuter Millskuppelung (s. auch Kapitel 4). In dieser Arbeit dagegen erfolgte die Synthese des *meta*-Bisazobenzols ausgehend von 1,3-Diiodbenzol **77** unter Verwendung der von Lim et al.<sup>[18]</sup> entwickelten Syntheseroute. Zuerst wird das Diiodbenzol in einer kupferkatalysierten Kupplung in das Bis-(Boc-hydrazo)benzol **78** überführt und dieses im Anschluss mit 3,5-Di-*tert*-butylbrombenzol **45** zu dem Bisazobenzolvorläufer **79** umgesetzt. Als letztes erfolgt die Oxidation durch NBS und Pyridin bei Raumtemperatur zu dem gewünschten *meta*-Bisazoenzol **80** (Schema 33).





Schema 33: Synthese von 1,3-bis((*E*)-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)diazenyl)benzen **80**.

Durch die *meta*-Verknüpfung liegt eine Kreuzkonjugation der beiden Azobenzolgruppen vor, so dass das Absorptionsspektrum der Bisazoverbindung **80** nahezu identisch mit dem UV/Vis-Spektrum der Monoazoverbindung (*m*-TBAs) **61** ist. Die Absorptionsbanden des *Z,Z*-Isomers können als Addition der beiden einzelnen *Z*-Azobenzolgruppen betrachtet werden.<sup>[13, 29]</sup> Die nicht vorhandene elektronisch Kopplung der beiden Chromophore wird bei der *E*→*Z*-Isomerisierung deutlich: Das Auftreten eines isosbestischen Punktes zeigt die Entkopplung der Azobenzoleinheiten. Desweiteren war es möglich das UV/Vis-Spektrum des *E,Z*-Isomers aus den Spektren der *all-E* und der *all-Z* zu berechnen (Abbildung 98b). Die Ähnlichkeit des berechneten und des gemessenen UV/Vis-Spektrums ist ein weiteres Indiz für die Entkopplung der Chromophore. Da in dem Fall des Bisazobenzols drei Isomere nebeneinander vorliegen, war es nicht möglich den Anteil der einzelnen Isomere in der Lösung anhand der UV/Vis-Spektren zu bestimmen. Um dennoch den Reaktionsverlauf verfolgen zu können, wurden die Zusammensetzungen zu verschiedenen Zeitpunkten mit Hilfe der UPLC (Ultra High Performance Liquid Chromatography) bestimmt. Die Detektion der Zusammensetzung erfolgte bei der Wellenlänge des isosbestischen Punktes ( $\lambda = 280\text{ nm}$ ). Wurde mit Licht bei 365 nm bestrahlt, isomerisierte zuerst eine der beiden Azobenzolgruppen unter Bildung des gemischten *E,Z*-Bisazobenzols. Bei längerer Bestrahlung wurde dieses durch Isomerisierung der verbleibenden *E*-N=N-Doppelbindung in das *Z,Z*-Isomer überführt (Abbildung 98c).

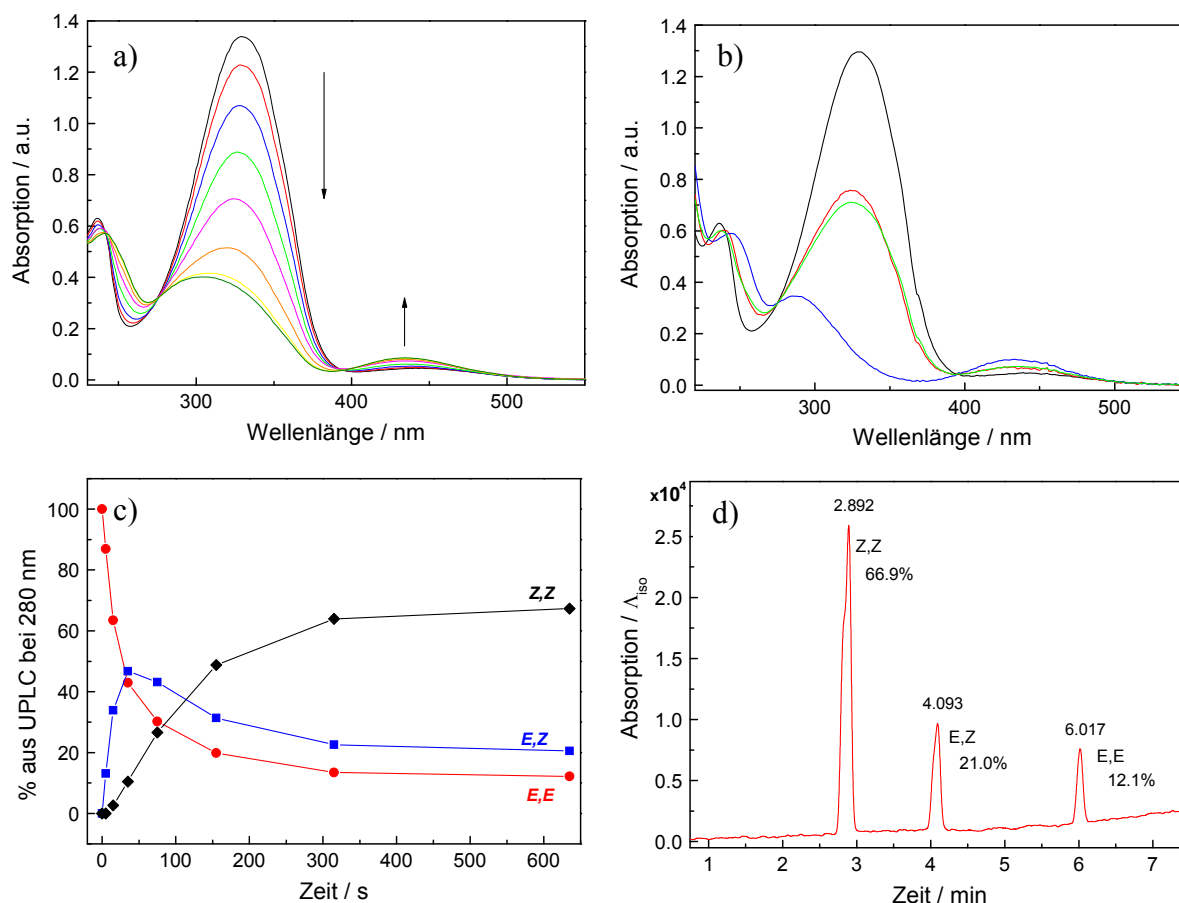


Abbildung 98: a)  $E \rightarrow Z$  Isomerie durch Bestrahlen bei 365 nm (2 Kantenfilter  $\lambda_{\max} = 364$  nm,  $T = 26\%$ ,  $\text{fwhm} = 26$  nm) in Acetonitril/MeOH 5/1; b) UV-Spektren von  $80_{E,E}$  (—,  $\epsilon_{329\text{ nm}} = 35800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ),  $80_{E,Z}$  (—,  $\epsilon_{324\text{ nm}} = 21100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) und  $80_{Z,Z}$  (—,  $\epsilon_{287\text{ nm}} = 9600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) in Acetonitril/H<sub>2</sub>O aus der UPLC, (—) ist das aus den Spektren von  $80_{E,E}$  und  $80_{Z,Z}$  berechnete Spektrum von  $80_{E,Z}$ ; c) Anteil der Isomere  $80_{E,E}$  (—■—),  $80_{E,Z}$  (—●—) und  $80_{Z,Z}$  (—▲—) zu verschiedenen Zeitpunkten der Bestrahlung; d) UPLC-Chromatogramm des photostationären Zustandes, bestehend aus 66.9%  $Z,Z$ -, 21%  $Z,E$ - und 12.1%  $E,E$ -Isomer.

Der photostationäre Zustand des Moleküls bestand gemäß UPLC aus einer Mischung der drei Isomere in einem Verhältnis von  $80_{EE} : 80_{ZE} : 80_{ZZ} = 12 : 21 : 67$ . Die thermische  $Z \rightarrow E$  Isomerisierung wurde ebenfalls mit Hilfe der UPLC untersucht. Wie auch schon bei der photochemischen  $Z \rightarrow E$  Isomerisierung wurde dabei zuerst das  $E,Z$ -Bisazobenzol gebildet, welches anschließend zum  $E,E$ -Isomer weiterreagierte. Die beiden Reaktionsschritte solcher Folgereaktionen laufen in unterschiedlichen Geschwindigkeiten ab, d.h. sie haben verschiedene Geschwindigkeitskonstanten  $k_a$  und  $k_b$  (Abbildung 99).



Abbildung 99: Abfolge der thermischen Rückreaktion: Im ersten Schritt erfolgt die Isomerisierung zu dem gemischten Isomer mit der Reaktionsgeschwindigkeit  $k_a$ ; anschließend findet die zweite Isomerisierung mit der Geschwindigkeit  $k_b$  zu dem  $E,E$  Isomer statt.

$$\frac{d[Z,Z]}{dt} = -k_a[Z,Z] \quad (1)$$

$$[Z,Z] = [Z,Z]_0 e^{-k_a t} \quad (2)$$

$$\frac{d[E,Z]}{dt} = -k_a[Z,Z] - k_b[E,Z] \quad (3)$$

$$[E,Z] = \frac{k_a}{k_b - k_a} [Z,Z]_0 \{e^{-k_a t} - e^{-k_b t}\} \quad (4)$$

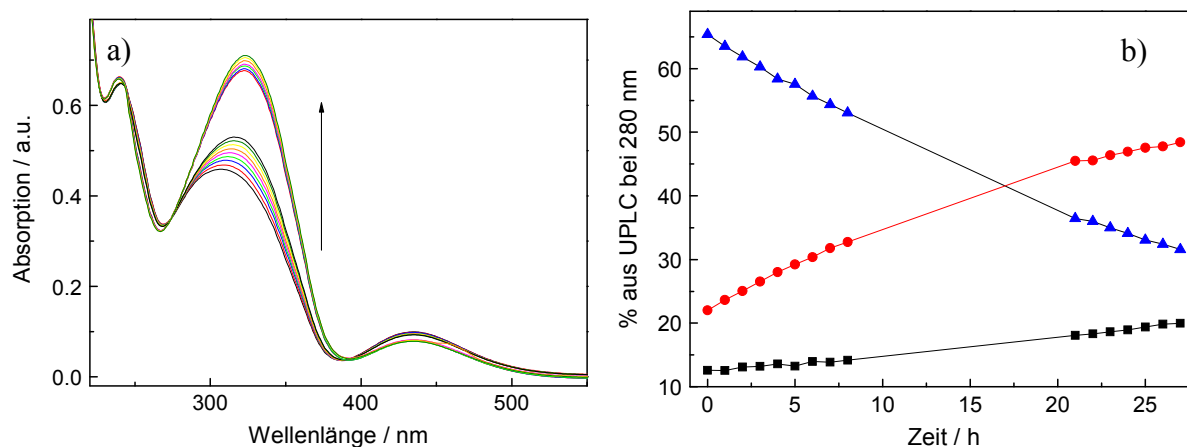


Abbildung 100: Verlauf der thermischen Z→E-Isomerisierung bei 40 °C in CH<sub>3</sub>CN/MeOH 5/1: a) UV/Vis Spektren und b) Aufbau des Zwischen- und des Endproduktes mit Hilfe der UPLC.

Die Geschwindigkeitskonstante des ersten Teilschritts  $k_a$  lässt sich aus dem Abbau des Z,Z-Isomers durch das Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung (Gleichung 2) berechnen. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_b$  ist jedoch nicht leicht zu bestimmen (s. Gleichung 4).

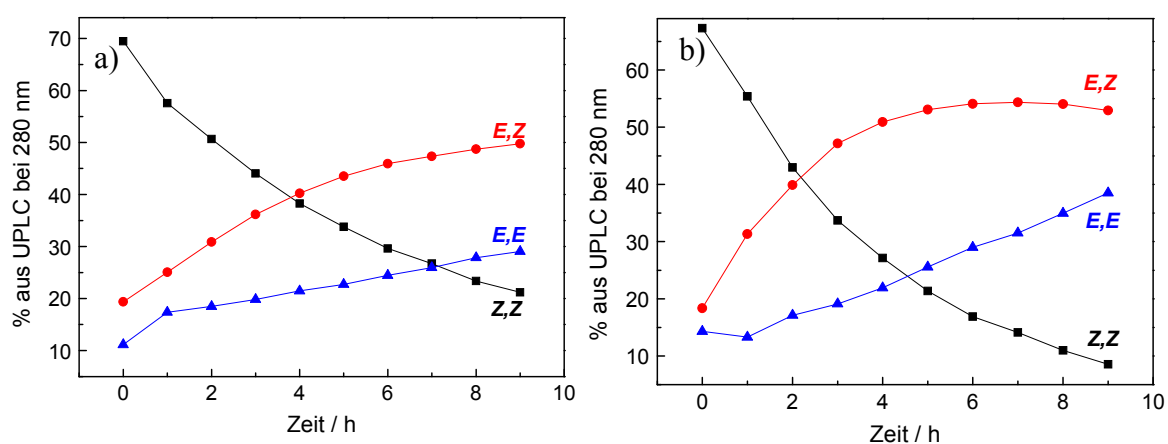


Abbildung 101: Verlauf der thermischen Rückreaktion von *meta*-Bisazobenzol **80** bei a) 50°C und 60°C.

Die Berechnungen der kinetischen und thermodynamischen Parameter nehmen deshalb noch etwas Zeit in Anspruch.

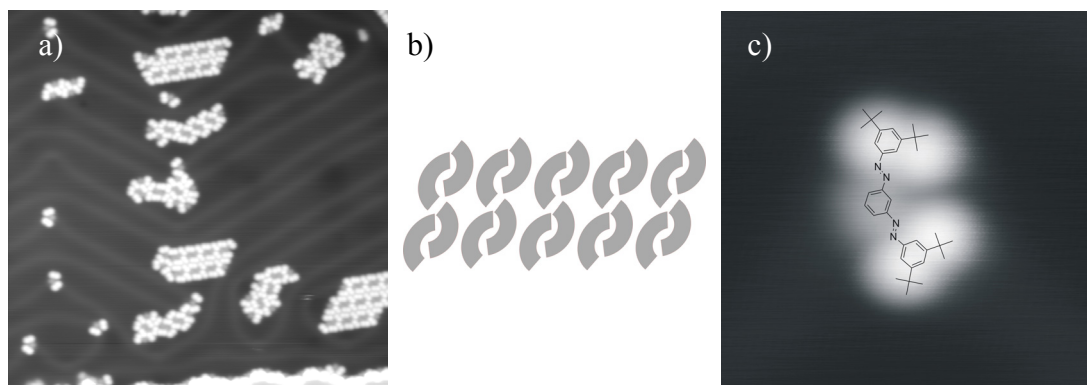
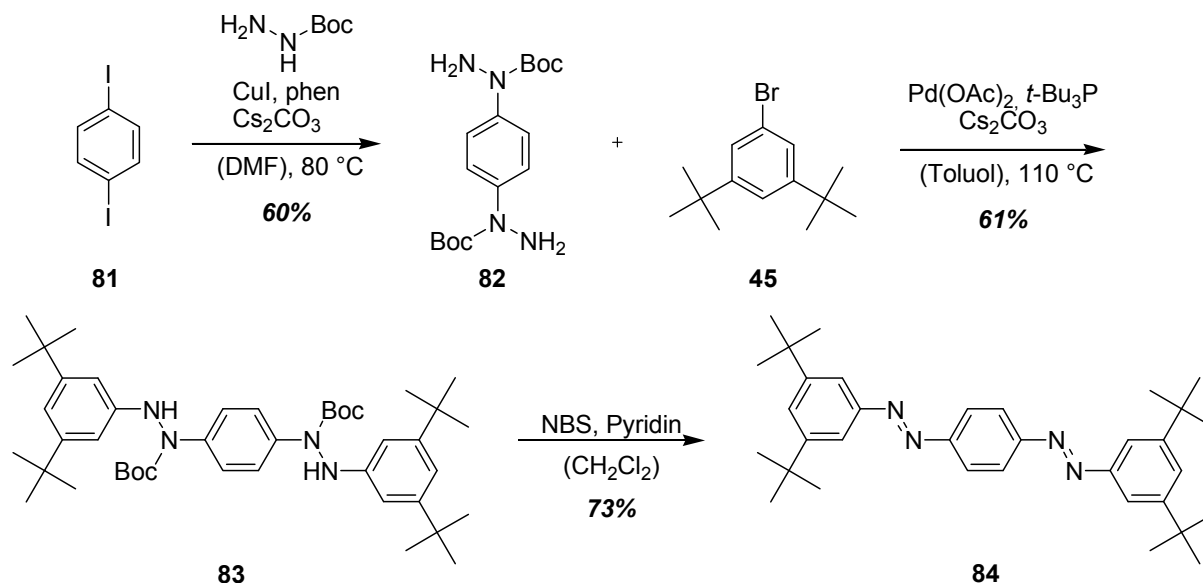


Abbildung 102: *meta*-Bisazobenzol **80** auf einer Au(111)-Oberfläche; a) Neben ungeordneten Strukturen treten geordnete Strukturen auf: die Moleküle lagern sich paarweise zusammen und diese Paare ordnen sich parallel in Reihen an b) schematische Darstellung der geordneten Struktur c) Einzelnes Molekül: deutlich ist die durch die *meta*-Verknüpfung hervorgerufene Krümmung zu sehen

Die STM-Untersuchungen auf einer Gold(111)-Oberfläche zeigen Zusammenschlüsse zu teilweise geordneten Inseln, aber auch zu ungeordneten Strukturen, sowie einzelne Moleküle. Betrachtet man die Struktur eines einzelnen Moleküls detaillierter, ist anhand der Krümmung deutlich die *meta*-Verknüpfung der beiden Azobenzolsubstituenten zu erkennen (Abbildung 102c). Diese Verknüpfung führt dazu, dass die *tert*-Butylgruppen nicht mehr linear (parallel) wie im *p*-Bisazobenzol **84** (s. Abbildung 104), sondern in einem Winkel von  $\sim 120^\circ$  zueinander angeordnet sind. Dabei kommen sich zwei der *tert*-Butylgruppen sehr nahe. Trotz mehrerer Versuche der Isomerisierung mit Hilfe der STM-Spitze, d.h. durch Tunnelelektronen oder dem elektrischen Feld beim Anlegen einer Spannung, konnten keine Isomerisierungen der Moleküle beobachtet werden. Als Ursache dafür kann die stärkere Wechselwirkung des mittleren Phenylringes mit der Metalloberfläche herangezogen werden. Dieser ist mit keiner *tert*-Butylgruppe versehen und somit nicht genügend von der Oberfläche abgehoben. Auch sterische Wechselwirkungen könnten als potenzielle Ursache für die verhinderte Isomerisierung verantwortlich gemacht werden.

6.4.2 *para*-Tetra-*tert*-butyl-bis-azobenzolSchema 34: Synthese von 1,4-bis((*E*)-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)diazenyl)benzene **84**

Die Synthese des *para*-Bisazobenzols **84** erfolgt ausgehend von 1,4-Diiodobenzol **81** unter Verwendung der von Lim et al.<sup>[18]</sup> entwickelten Synthese. Zuerst wurde das Diiodobenzol in einer kupferkatalysierten Kupplung in das Bis-(Boc-hydrazo)benzol **82** überführt und dieses im Anschluss mit 3,5-Di-*tert*-butylbrombenzol **45** zu dem Bisazobenzolvorläufer **83** umgesetzt. Als letztes erfolgt die Oxidation durch NBS und Pyridin bei Raumtemperatur in das gewünschte *para*-Bisazobenzol **84** (Schema 34).

Durch die starke elektronenziehende Wirkung der konjugierten Diazensubstituenten im *para*-Bisazobenzol ist die  $\pi,\pi^*$ -Bande der all-*E* Form stark bathochrom verschoben ( $\lambda_{\text{max}} = 370 \text{ nm}$ ) (Abbildung 103a). Dies führt zu einer Überlappung der  $\pi,\pi^*$ -Bande mit der  $n,\pi^*$ -Bande und somit zu einem geringen Anteil der isomerisierten Formen im photostationären Zustand (Abbildung 103c), da beim Einstrahlen beide Isomere absorbieren. Dies kann aber nicht als alleinige Erklärung für das sehr schlechte Isomerisierungsverhalten des *para*-Bisazobenzols angesehen werden. Zusätzliche quantenchemische Rechnungen an diesem Molekül sollen Auskunft über mögliche Ursachen geben. Anhand der aus den UPLC-Daten gewonnenen UV/Vis-Spektren ist sehr gut die elektronische Kopplung der beiden Azobenzole zu erkennen. Die elektronenziehende Wirkung des Diazensubstituenten wird durch die Isomerisierung von *E*→*Z* und der damit verbundenen geringeren Konjugation verringert. Dies hat Auswirkungen auf die Bandenlage des  $\pi,\pi^*$ -Überganges: Die Lage der Bande verschiebt sich im *E,Z*-Isomer bereits um 20 nm zu kürzeren Wellenlängen. Wird auch noch die zweite Azobenzoleinheit isomerisiert, führt dies zu einer weiteren Verschiebung um 40 nm. Als weiteren Folge dieser Kopplung ist kein isobestischer Punkt auszumachen (Abbildung 103).

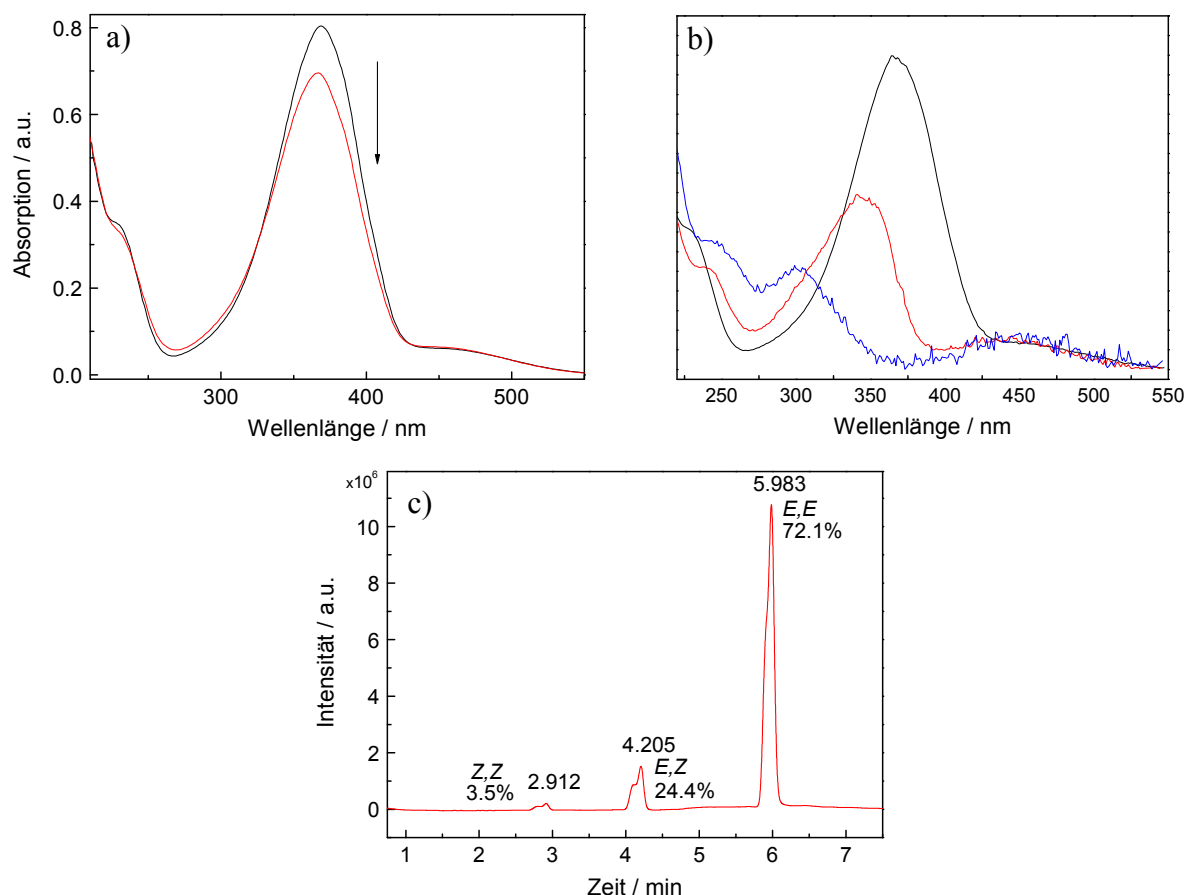


Abbildung 103: a) UV/Vis-Spektrum von **84**<sub>E,E</sub> ( $\epsilon_{369 \text{ nm}} = 34500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}$ ) und **84**<sub>PSS</sub> in CH<sub>3</sub>CN und b) UV/Vis-Spektren aus der UPLC von **84**<sub>E,E</sub>, **84**<sub>E,Z</sub> und **84**<sub>Z,Z</sub> in CH<sub>3</sub>CN; c) zeigt die Zusammensetzung des photostationären Zustandes (**84**<sub>E,E</sub> : **84**<sub>E,Z</sub> : **84**<sub>Z,Z</sub> = 72 : 24 : 4).

Wird das *para*-Diazobenzol **84** auf eine Gold(111)-Oberfläche gedampft, bildet dieses eine regelmäßige Struktur mit senkrecht zueinander stehenden Molekülen (Abbildung 104). Die *tert*-Butylgruppen sind in der nach dem Aufdampfen vorliegenden all-*E*-Konformation innerhalb eines Moleküls parallel zueinander angeordnet. In dieser dichtesten Packung ist ein Schalten aufgrund sterischer Behinderung und wahrscheinlich auch elektronischer Wechselwirkung mit der Oberfläche nicht möglich.

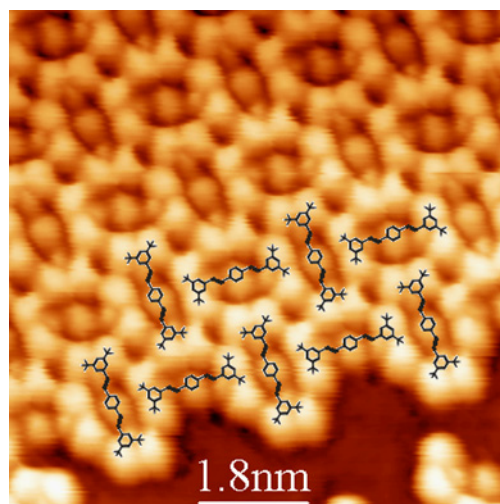
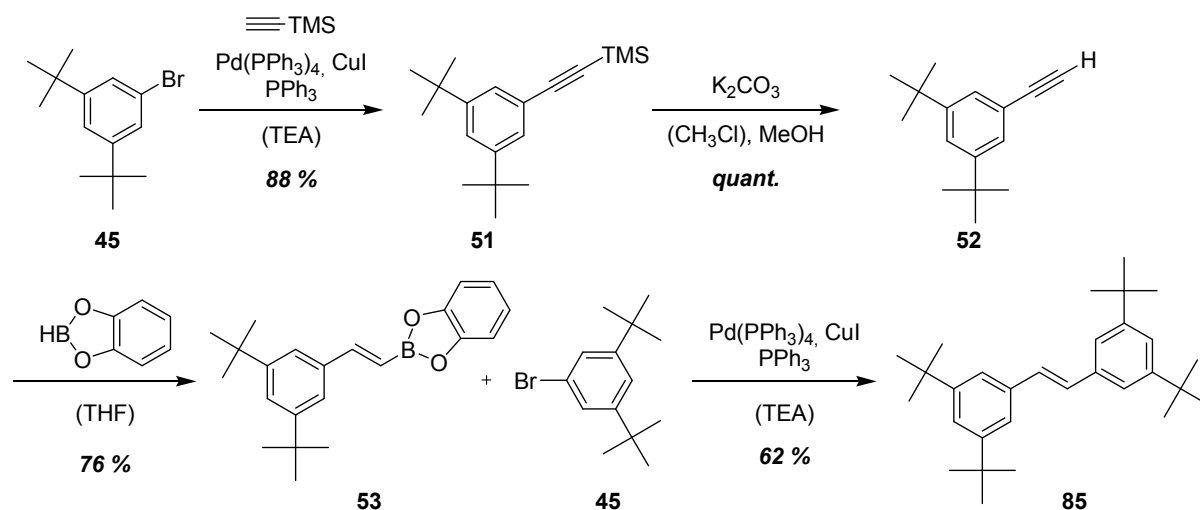


Abbildung 104: *para*- Bisazobenzol **84** auf einer Au(111)-Oberfläche.

### 6.5 Tetra-*tert*-butyl-stilben

Ähnlich wie Azobenzole isomerisieren Stilbene durch Einwirkung von UV-Licht von dem *E*-Isomer in das *Z*-Isomer. Die Wasserstoffatome anstelle der freien Elektronenpaare an der Doppelbindung beeinflussen die Elektronik und das Verhalten der Doppelbindung bei der Isomerisierung. Die für die *E*→*Z*-Isomerisierung der Stilbene verantwortlich  $\pi,\pi^*$ -Anregung stellt gleichzeitig die Anregung eines Elektrons aus dem HOMO in das LUMO dar. Diese Anregung findet bei wesentlich kürzeren Wellenlängen statt, d.h. die Energielücke zwischen dem HOMO und dem LUMO ist größer als beim Azobenzol. Zusätzlich können Stilbene durch die Substitution an der Doppelbindung nur nach dem Rotationsmechanismus unter vorübergehenden Bruch der Doppelbindung isomerisieren. Alle diese Unterschiede gegenüber Azobenzolen machen Stilben zu einem interessanten Molekül für Untersuchungen des Schaltverhaltens auf Metalloberflächen.

Für die Synthese des 3,3',5,5'-Tetra-*tert*-butylstilbens **85** wird zuerst aus dem 3,5-Di-*tert*-butylbrombenzol **45** mittels Sonogashira-Kupplung das TMS-geschützte Phenylacetylen **51** hergestellt. Dieses wird mit Natriumcarbonat in Methanol bei Raumtemperatur entschützt und mit Catecholboran selektiv einfach hydroboriert **53**. Eine anschließende Suzuki-Kreuzkupplung ergibt das gewünschte Stilben **85** als reines *E*-Isomer (Schema 35).



Schema 35: Synthese des 3,3',5,5'-Tetra-*tert*-butylstilbens **85** ausgehend von 2,5-Di-*tert*-butylbenzol **37**.

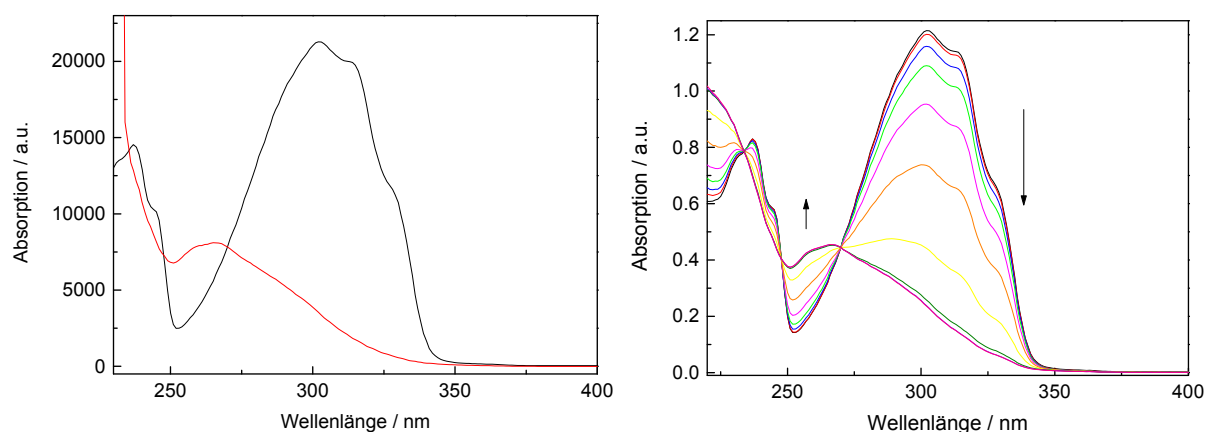


Abbildung 105: links: UV/Vis-Spektren von **85<sub>Z</sub>** ( $\lambda_{\text{max}} = 302 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 21300$ ) und **85<sub>E</sub>** ( $\lambda_{\text{max}} = 265 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 8100$ ) in Zyklohexan; rechts  $E \rightarrow Z$  Isomerisierung durch Bestrahlung mit UV-Licht (2 Kantenfilter  $\lambda_{\text{maxT}} = 336 \text{ nm}$ ,  $\text{hwfm} = 47 \text{ nm}$ ,  $T = 33\%$ ).

Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda > 336 \text{ nm}$  führt zur Bildung des Z-Isomers **85<sub>Z</sub>** bis zu 94% Ausbeute. Wie schon in Kapitel 2.1.1.1 erwähnt, sind Z-Stilbene im Gegensatz zu Z-Azobenzolen thermisch stabil und zeigen somit keine wärmeinduzierte  $Z \rightarrow E$  Isomerisierung. Wird bei  $265 \text{ nm}$  eingestrahlt, findet nur eine geringe photochemische  $Z \rightarrow E$  Isomerisierung statt, da das Z-Isomer dort nur leicht stärker absorbiert als das E-Isomer des Stilbens.



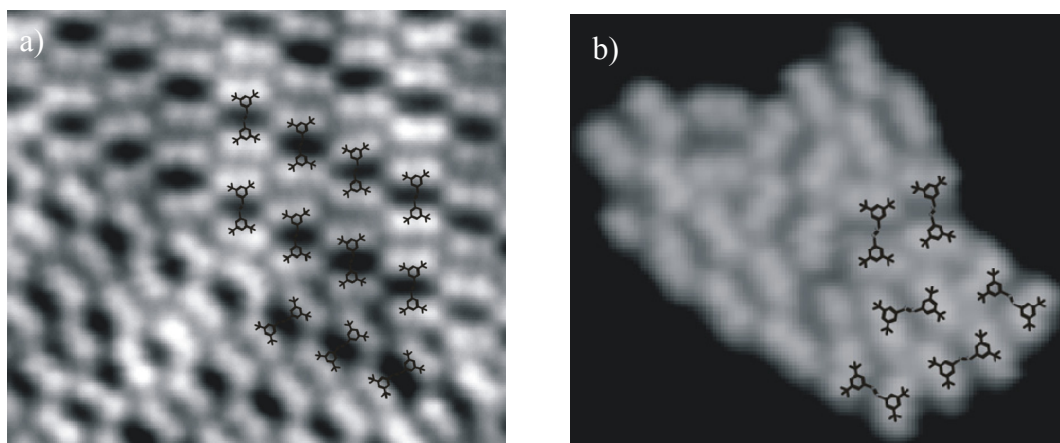


Abbildung 106: Tetra-*tert*-butylstilben **85** auf einer Au(111)-Oberfläche a) in der Monolage und in großen Inseln findet man mit dem 3,3',5,5'-Tetra-*tert*-butylazobenzol **61** vergleichbare geordnete Strukturen b) in kleineren Inseln befinden Aggregate ohne Fernordnung.

Die STM-Aufnahmen der TBS **85** auf einer Au(111)-Oberfläche zeigt in der Monolage vergleichbare Strukturen wie das Tetra-*tert*-Butylazobenzol (TBA) **61**. Die Moleküle bilden Reihen von parallel angeordneten Molekülen. In kleineren Inseln sind hauptsächlich ungeordnete Zusammenschlüsse sichtbar (Abbildung 106). Die Isomerisierung konnte trotz gleicher Struktur wie bei TBA, weder durch Lichteinwirkung (Bestrahlen bei 355 nm) noch durch Tunnelströme bzw. elektrische Felder induziert werden.

## 6.6 Zusammenfassung

Die hier dargestellten Ergebnisse zeigen zum einen, dass neben der photoinduzierten und durch Tunnelelektronen angeregten Isomerisierung auch eine Schaltung von Azobenzolen durch ein elektrisches Feld im STM möglich ist. Diese Art der Anregung wurde zum ersten Mal in den hier dargestellten Experimenten beobachtet und steht im Einklang mit theoretischen Berechnungen.<sup>[30, 31]</sup> Zusätzlich wird ersichtlich, dass viele Parameter einen Einfluss auf die STM-induzierte Isomerisierbarkeit von Azobenzolen haben. Zum einen die Wahl des Substrates: Nicht nur die chemische Zusammensetzung (Au vs. Cu), sondern auch die Struktur der Oberfläche (Au(111) vs. Au(100)) sind entscheidend. Die genauen Auswirkungen der Metalloberfläche auf die Schalter sind eine zentrale Frage der aktuellen Forschung.<sup>[8]</sup> Zum anderen die Wahl der Substituenten: Die Substituenten beeinflussen die elektronischen und sterischen Eigenschaften der Azobenzole. Diese Faktoren bestimmen die Wechselwirkungen mit der Metalloberfläche (die *tert*-Butylsubstituenten heben das Azobenzol von der Oberfläche ab) und der Moleküle untereinander und bestimmen so die auf der Oberfläche ausgebildeten Strukturen (z.B. *m*-TBA **61** vs. M-TBA **73**). Diese Strukturen sind wichtig für die Anregung der Moleküle durch das STM. Einzelne Moleküle können nicht angeregt werden, sie sind zu mobil und können rotieren. Außerdem scheinen die

## 6 Molekulare Schalter auf Metalloberflächen

Wechselwirkungen mit den nächsten Nachbarn den Erfolg der Isomerisierung zu beeinflussen (s. M-TBA). Um diese komplexen Zusammenhänge besser verstehen zu können, sind noch weitere Untersuchungen nötig. Zum einen sollen die Auswirkungen einer noch größeren Entfernung des Azobenzolchromophores zu der Oberfläche untersucht werden, indem die *tert*-Butylgruppen gegen voluminösere Substituenten, wie z.B. 2,6-Dimethylphenyl-Gruppen ausgetauscht werden. Zum anderen stellt sich die Frage der nicht erfolgten Isomerisierung von z.B. *meta*-bis-Azobenzol **80** oder der Bissäure **68**. Um die störenden Wechselwirkungen mit der Metalloberfläche im *meta*-bis-Azobenzol **80** zu verringern, soll der mittlere Ring ebenfalls mit einem *tert*-Butylsubstituenten versehen werden, so dass dieser von der Oberfläche abgehoben wird (Abbildung 107, rechts). Zusätzlich soll ein Molekül hergestellt werden, in dem die Eigenschaften der *meta*-Säure (Rosettenbildung) mit denen des M-TBA **73** bzw. *m*-TBA **61** (Schaltbarkeit auf Au(111)) miteinander kombiniert werden (Abbildung 107, Mitte). Durch Synthese eines „Super-*m*-TBA“ (Abbildung 107, links), welches statt *tert*-Butylgruppen 2,6-Di-methylphenylgruppen trägt, wird die Azobenzoleinheit noch höher von der Oberfläche angehoben. Dadurch werden die Wechselwirkungen noch mehr reduziert und es besteht die Möglichkeit einer leichteren Isomerisierung, auch auf Metalloberflächen wie Cu(111) oder Au(100), auf denen bis jetzt keine Isomerisierung beobachtet werden konnte.

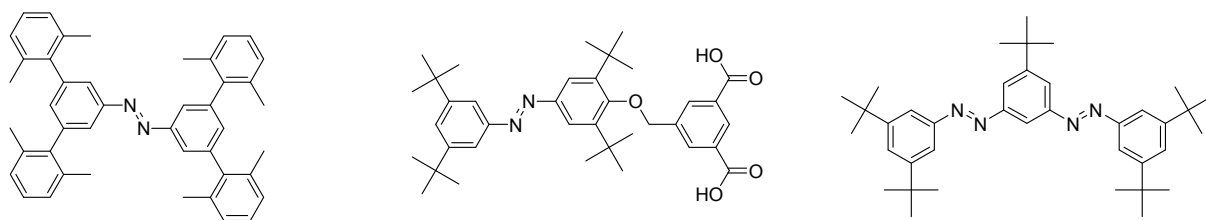


Abbildung 107: modifizierte Azobenzolstrukturen zur Anwendung als Photoschalter auf Metalloberflächen.

## 6.7 Experimenteller Teil

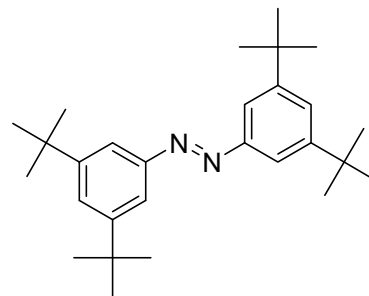
**General Methods.** Solvents and starting materials were used as received. Toluene and THF was distilled under an argon atmosphere over sodium prior to use. Dry DMF was purchased from Acros. All reactions were performed in an argon atmosphere. Column chromatography was carried out with 130 - 400 mesh silica gel. NMR spectra were recorded on a 400 MHz (100.6 MHz for  $^{13}\text{C}$ ) Bruker AV 400 or on a 300 MHz (75.6 MHz for  $^{13}\text{C}$ ) Bruker DPX 300 spectrometer at 27 °C using residual protonated solvent signals as internal standard ( $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta(\text{CDCl}_3) = 7.24$  ppm,  $\delta(\text{CD}_3\text{CN}) = 1.94$  ppm, and  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta(\text{CDCl}_3) = 77.0$  ppm,  $\delta(\text{CD}_3\text{CN}) = 1.32$  ppm). Mass spectrometry was performed on Thermo LTQ FT instrument (ESI, ESI-HRMS: additives of mixtures of MeOH/H<sub>2</sub>O 75/25 + 0.5% formic acid) and MSI concept 1H (EI, 70eV ionization) as well as on a QSTARXL Applied Q-TOF with a ISV of 950 V. HPLC separations were performed with Shimadzu LC-10A systems equipped with a photodiode array detector (PAD or DAD) or with Waters Alliance systems (mixtures and gradient mixtures of acetonitrile/water) equipped with 150 x 2 mm Luna columns (3  $\mu\text{m}$ , phenyl-hexyl material). The Waters systems consisted of a Waters Separations Module 2695, a Waters Diode Array detector 996 and a Waters Mass Detector ZQ 2000. Conditions are specified when describing the corresponding substances.

**Spectroscopy.** UV-visible absorption spectra were recorded, using quartz cuvettes of 1 cm length on a Cary 50 spectrophotometer equipped with a Peltier-thermostated cell holder at  $25 \pm 0.05$  °C. All solvents employed in optical spectroscopy studies were of spectrophotometric grade. Analytical irradiation experiments were performed on degassed solutions (Ar for 5 min,  $2 - 4 \cdot 10^{-5}$  M) using a LOT-Oriel 1000 W medium-pressure xenon lamp (XBO) equipped with two cut-off filters resulting in a narrow spectral window ( $\lambda_{\text{max T}} = 365$  nm @ 35% T, FWHM = 42 nm) (for azobenzene) or a cut-off filter  $\lambda > 336$  nm (for stilbene). For photochemical  $Z \rightarrow E$  isomerization a cut-off filter  $\lambda_{\text{max}} > 400$  nm @ T = 65% (for azobenzenes) and a interference filter  $\lambda_{\text{max}} = 254$  nm @ T = 33% (for stilbene) was used. For photochemical  $Z \rightarrow E$  isomerization a cut-off filter was used ( $\lambda_{\text{max}} > 400$  nm @ T = 65%). Thermal  $Z \rightarrow E$  isomerization was monitored by UV/vis spectroscopy. Quantitative UV/vis spectra were determined combining spectroscopy and chromatography data.

**STM:** The experimental setup has been described in detail previously.<sup>[32]</sup> The Au(111) sample was prepared by several cycles of sputtering with Ne ions and subsequent annealing at 800 K. The molecules were deposited by evaporation from a homebuilt Knudsen cell at 370 K, and the dosage was monitored via a quartz crystal microbalance.

*3,3',5,5'-tetra-tert-Butyl-azobenzene 61.*<sup>[33-35]</sup> Under a nitrogen

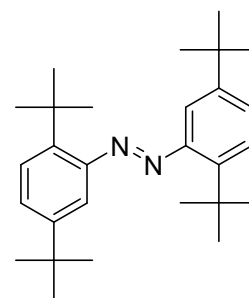
atmosphere, 3,5-di-*tert*-butylaniline (**60**) was dissolved in 29 mL of degassed methylene chloride,  $\text{KMnO}_4$ <sup>[10]</sup> (227 mg, 0.23 mmol) and  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1.85 g, 7.40 mmol) were added, and the mixture was stirred at room



temperature for 4 days. The solid was removed by filtration through celite and the solvent was evaporated. After purification by column chromatography (silica gel, neat hexane) 354 mg of the product were obtained as an orange solid (35% yield).  $R_f$  (hex) = 0.24.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1.38 (s, 36 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.52 (t, 2 H,  $^4J = 1.8$  Hz, 4-Ar-*H*), 7.74 (d, 4 H,  $^4J = 1.8$  Hz, 2,6-Ar-*H*).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz, 25 °C):  $\delta$  (ppm) = 31.5, 35.1, 114.9, 117.1, 124.9, 151.7. MS (pos. FAB)  $m/z$  = 406 ( $\text{M}^+$ ), 391, 189; HPLC (MeOH):  $t_{\text{ret}} = 3.30$  min (96.9% peak area). UV/Vis (cyclohexane):  $\lambda_{\text{max}} = 322$  nm ( $\epsilon = 21500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

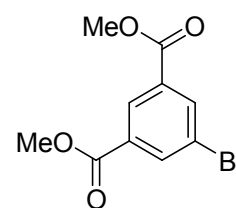
*1,2-bis (2,5-di-tert-Butylphenyl)diazene 63.* 1,2-Bis(2,5-di-*tert*-

butylphenyl)diazene **63** was synthesized the way described for **61**. After column chromatography (silica gel, neat hexane) the product was gained as orange solid (1.38 g, 3.4 mmol, 50%).  $R_f$  (hex : EA) = 0.36. HPLC ( $\text{CH}_3\text{CN} +$  (grad 5-40%) water)  $t_{\text{ret}} = 26.9$  min (99% peak area).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.32 (s, 18H,  $(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ ), 1.56 (s, 18H,  $(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ ), 7.41 (t, 4H,  $^3J = 5.5$  Hz,  $^4J = 1.8$  Hz, Ar-*H*), 7.68 (d, 2H,  $^4J = 1.8$  Hz, Ar-*H*).

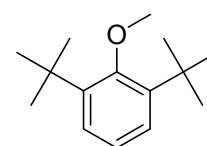


$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 31.2, 32.0, 34.5, 35.8, 113.9, 126.4, 127.1, 145.6, 149.4, 151.1. For further analytic data see Literature.<sup>[35, 36]</sup>

*Dimethyl 5-bromoisophthalate 65.* 0.212 g (0.869 mmol) of 5-bromoisophthalic acid **64** was dissolved in 30 mL of methanol and a few drops of concentrated sulphuric acid were added. The solution was refluxed for 24 h and neutralized with solid  $\text{NaHCO}_3$ . The solvent was evaporated and the residue was dissolved in diethyl ether. The organic phase was washed with water several times and dried with  $\text{MgSO}_4$  giving 0.223 g (0.817 mmol, 94%) of the white solid.  $R_f$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 0.7. Analytical Data agreed with the literature.<sup>[37, 38]</sup>



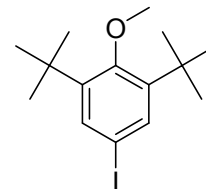
*2,6-Di-tert-butyl-anisole 70.* 0.7 g (3.39 mmol) of 2,6-di-*tert*-butylphenol **69** were dissolved in 2 mL of DMF. 91 mg (3.73 mmol) sodium hydride powder dissolved in 5 mL of DMF was added at 0 °C and the solution was



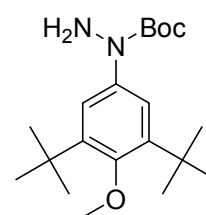
stirred for 15 min at this temperature. After adding 0.3 mL (6.8 mmol) of methyl iodide the

solution was allowed to warm up to room temperature. The solution was stirred at room temperature for further 60 min. Ice was added and the product was extracted with petrol ether. After drying with magnesium sulphate the product was gained as yellow oil in 99% yield (0.74 g, 3.7 mmol). The analytic data agreed with the literature<sup>[39, 40]</sup>

*3,5-Di-tert-butyl-4-methoxy-iodobenzene* **71** 0.68 g (3.1 mmol) of **70** were dissolved in 20 mL of methylene chloride and cooled to 0 °C. 0.55g (0.75 mmol) ICl dissolved in 2 ml methylene chloride were added drop wise, via a syringe. The solution was allowed to warm up to room temperature and stirred for 30 min. Afterwards the organic phase was washed with aqueous Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> and NaHCO<sub>3</sub>- solution and dried with MgSO<sub>4</sub>. After evaporation of the solvent the product was gained as oily solid in 85% yield (0.9 g, 2.62 mmol). *R<sub>f</sub>* (PE : EA 50 : 1) = 0.73. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm) = 1.42 (s, 18H, *t*-Bu-*H*), 3.70 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 7.53 (d, <sup>4</sup>*J* = 1.6 Hz, 2H, Ar-*H*). <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 31.9, 32.2, 35.8, 64.5, 77.1, 88.3, 122.9, 135.8, 146.5, 159.8. For additional analytical data see Literature.<sup>[41]</sup>



*N*-(4-Methoxy-3,5-*tert*-butyl-phenyl)-*N*-*boc*-hydrazine **74**. 0.4 g (1.15 mmol) of 3,5-Di-*tert*-butyl-4-methoxyiodobenzene **71** was dissolved in 1.5 mL of DMF and mixed with 0.52 g (1.62 mmol) of Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0.18 g (1.38 mmol) of *t*-butylcarbazate, 11 mg (0.06 mmol) of CuI and 41 mg (0.23 mmol) of 1,10-phenanthroline in a dried Schlenk tube under argon



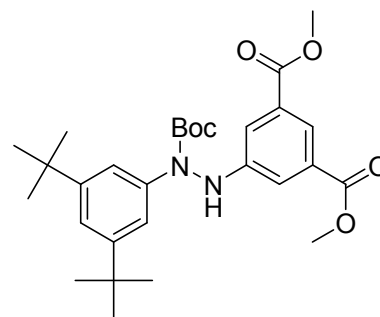
atmosphere. The mixture was stirred at 80 °C for 18h. After cooling to room temperature the mixture was filtered through silica gel and washed down with ethyl acetate. Column chromatography (silica gel, PE : EA 2:1) gave the product as colourless solid in 69% yield (0.74 g, 0.79 mmol). Yield: 72%. *R<sub>f</sub>* (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : MeOH 25:1) = 0.55. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm) = 1.42 (s, 18H, *t*-Bu-*H*), 1.49 (s, 9H, *t*-Bu-*H*), 3.67, (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 4.35 (s, 1H, N-*H*), 7.25 (s, 2H, Ar-*H*). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 28.3, 31.9, 35.7, 64.0, 81.2, 122.2, 137.4, 143.0, 155.5, 156.5. MS (ESIpos) *m/z* = 373 [MNa]<sup>+</sup>. HRMS (ESIpos): 373.2457 (calculated 373.2462 for C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>NaO<sub>3</sub>).

#### General Procedure for the *N*-Boc-*N,N'*-bis-phenyl-hydrazines **66,72,75**.

The *N*-Boc-*N*-phenyl-hydrazin and 1 equ. of the arylbromide or-iodide were dissolved in dry toluene (c~ 0.15M) in a sealable tube and 5mol% of tri-*tert*-butylphosphine, 5 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> and 1.5 equ. of Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> were added. The reaction mixture was stirred at room temperature for 30 min and then heated at 110 °C over night. Filtration through celite and evaporation of the solvent gave the crude product.

*Di-methyl 5-(2-(tert-butoxycarbonyl)-2-(3,5-di-tert-butylphenyl)hydrazinyl)isophthalate* **66**. After Column

chromatography (silica gel, PE : EA 6:1) the product was gained in 58% yield:  $R_f$  (PE : EA 6:1) = 0.3.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.31 (s, 18H, *t*-Bu), 1.41 (s, 9H, *t*-Bu), 3.90 (s, 3H, -OMe), 6.71 (s, 1H, N-*H*), 7.22 (t, 1H,

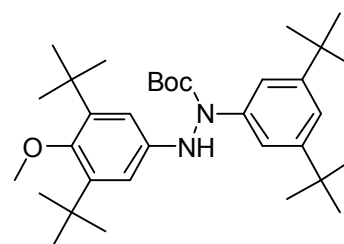


$^4J = 1.7$  Hz, Ar-*H*), 7.33 (d, 2H,  $^4J = 1.4$  Hz, Ar-*H*), 7.71 (d, 2H,  $^4J = 1.4$  Hz, Ar-*H*), 8.21 (t, 1H,  $^4J = 1.4$  Hz, Ar-*H*).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 28.2, 31.4, 34.9, 52.3, 82.5, 117.4, 118.0, 119.4, 123.1, 131.5, 141.7, 149.1, 151.0, 154.1, 166.2. MS (EI, 75-95 °C)  $m/z$  = 512  $[\text{M}]^+$ , 220. HRMS (EI, 75-95 °C): 512.28861 (calculated 512.28864 for  $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_6$ ).

*Di tert-Butyl 2-(3,5-di-tert-butyl-4-methoxyphenyl)-1-(3,5-di-tert-butylphenyl)-hydrazinecarboxylate* **72**. After Column

chromatography (silica gel, PE : EA 20:1) the product was gained as yellowish solid in 87% yield.  $R_f$  (PE : EA 20 : 1) = 0.5.

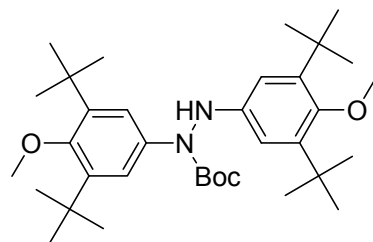
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.31 (s, 18H, *t*-Bu-*H*), 1.38 (s,



27H, *t*-Bu + O-*t*-Bu) 3.64 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 6.29 (s, 1H, N-*H*), 6.75 (s, 2H, Ar-*H*), 7.19 (t, 1H,  $^4J = 1.7$  Hz, Ar-*H*), 7.31 (d, 2H,  $^4J = 1.7$  Hz, Ar-*H*).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 28.1, 31.3, 34.7, 35.8, 64.0, 81.3, 111.5, 117.8, 119.0, 142.1, 143.1, 143.8, 150.5, 154.3. MS (EI, 50-55 °C)  $m/z$  = 538  $[\text{M}]^+$ , 437  $[\text{M-Boc}]^+$ , 235. HRMS (EI, 50-55 °C): 538.41305 (calculated 538.41344 for  $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_3$ ). HPLC ( $\text{CH}_3\text{CN}$ + (grad 5-40%) water)  $t_{\text{ret}}$  = 25.4 min (83% peak area).

*tert*-Butyl 1,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-methoxyphenyl)

hydrazinecarboxylate **75**. After Column chromatography (silica gel, PE : EA 20:1) the product was gained as yellowish solid in 75% yield.  $R_f$  (PE : EA 20:1) = 0.5.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.38 (s, 27H, *t*-Bu + O-*t*-Bu), 1.41 (s, 18H, *t*-Bu), 3.64



(s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.67 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 6.27 (s, 1H, NH), 6.74 (s, 2H, Ar-*H*), 7.34 (s, 2H, Ar-*H*).

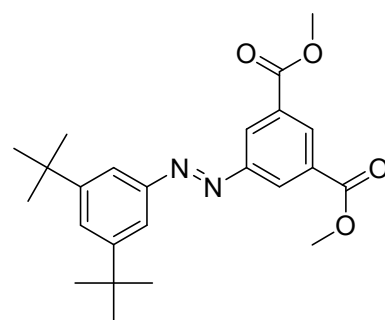
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 28.2, 32.0, 32.1, 35.8, 35.9, 64.2, 81.4, 111.7, 122.1, 137.5, 143.1, 143.3, 144.0, 153.7, 154.6, 156.8. MS (EI 40-65 °C)  $m/z$  = 568 [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup>, 234. HRMS (EI, 40-65 °C): 568.42402 (calculated 568.42401 for C<sub>35</sub>H<sub>56</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

General procedure of the oxidation to azobenzene **67**, **73**, **76**.

The diaryl-Boc-hydrazide was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (c ~ 0.04 M) under argon atmosphere and 1.2 equ. of pyridine and 1.2 equ. of NBS were added. The solution was stirred at room temperature for 30 min. The solvent was evaporated and purified by column chromatography.

3,5-di-*tert*-Butyl- azobenzene-3',5'-di-carbonic aci -methyl ester **67**. After column chromatography (silica gel, PE : EA

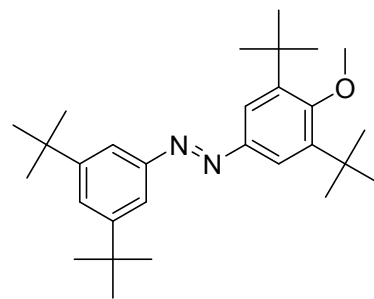
8:1) the product was gained in 57% yield.  $R_f$  (PE : EA = 8: 1) = 0.64.  $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.41 (s, 18H, *t*-Bu), 4.00 (s, 6H, -OMe), 7.62 (t, 1H,  $^4J$  = 1.8 Hz, Ar-*H*), 7.85 (d, 2H,  $^4J$  = 1.6 Hz, Ar-*H*), 8.75 (d, 2H,  $^4J$  = 1.6 Hz, Ar-*H*), 8.78 (t, 1H,



$^4J$  = 1.6 Hz, Ar-*H*).  $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 31.2, 34.9, 52.3, 117.5, 126.0, 127.5, 131.4, 131.7, 151.8, 152.0, 152.7, 165.6. MS (EI, 40-95 °C)  $m/z$  = 410 [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup>, 189. HRMS (ESIpos): 410.22051 (calculated 410.22056 for C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

3,3',5,5'-Tetra-*tert*-butyl-4-methoxyazobenzene **73**. After column chromatography (silica gel, PE : EA 10:1) the product

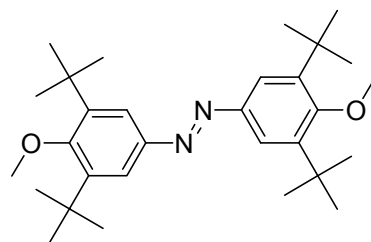
was gained as orange solid in 43% yield.  $R_f$  (PE : EA 20 : 1) = 0.51.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ (ppm) = 1.41 (s, 18H, *t*-Bu) 1.51 (s, 18H, *t*-Bu), 3.75 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 7.54, (bs, 1H, Ar-*H*), 7.74 (d, 2H,  $^4J$  = 1.5 Hz, Ar-*H*), 7.85 (s, 2H, Ar-*H*).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):



$\delta$  (ppm) = 31.3, 31.9, 34.9, 35.9, 64.3, 116.9, 121.3 124.6, 144.5, 148.5, 151.5, 152.7, 162.1. MS (EI 40-90 °C)  $m/z$  = 436.3 [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup>, 219, 189. HRMS (EI, 40-90 °C): 436.34531 (calculated 436.34536 C<sub>29</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>O).

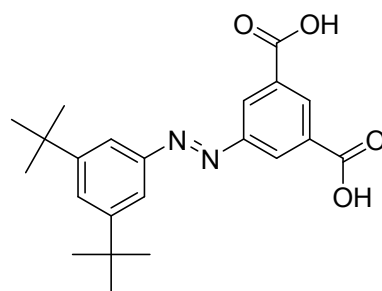
*3,3',5,5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-methoxyazobenzol* **76**. After

column chromatography (silica gel, PE : EA 20 : 1) the product was gained as orange solid in 75% yield.  $R_f$  (PE : EE = 20 : 1) = 0.49.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.51 (s, 36H- *t*-Bu), 3.75 (s, 6 H, O- $\text{CH}_3$ ), 7.82 (s, 4H, Ar-*H*).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):



$\delta$  (ppm) = 29.7, 32.0, 36.1, 64.5, 121.2, 144.5, 148.3, 162.0. MS (EI 35-120 °C)  $m/z$  = 466.4  $[\text{M}]^+$ , 219, 189, 163. HRMS (EI, 35-120 °C): 466.35597 (calculated 466.35593 for  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_2$ ). HPLC ( $\text{CH}_3\text{CN} + (\text{grad } 5\text{-}40\%) \text{ water}$ )  $t_{\text{ret}}$  = 24.9 min (96% peak area)

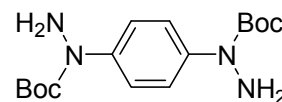
*3,5-di-tert-Butyl- Azobenzol-3',5'-di-Carbonsäure* **68**. 70 mg (0.17 mmol) of the diester **67** were dissolved in THF and 0.1 g (2.5 mmol) of NaOH in water was added. After stirring at room temperature for 1 h the THF was evaporated and the product extracted with diethyl ether. The aqueous phase was acidified with HCl and extracted with methylene chloride.



The organic phases were dried with magnesium sulphate and the solvent evaporated yielding 88% (65 mg, 0.15 mmol) of the desired product as orange solid.  $R_f$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : MeOH = 10: 1) = 0.78.  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO):  $\delta$  (ppm) = 1.36 (s, 18H, *t*-Bu), 3.36 (bs, 2H, - $\text{COOH}$ ), 7.66 (t, 1H,  $^4J$  = 1.7 Hz, Ar-*H*), 7.82 (d, 2H,  $^4J$  = 1.7 Hz, Ar-*H*), 8.59 (m, 3H, Ar-*H*).  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO):  $\delta$  (ppm) = 40.6, 44.3, 127.0, 135.9, 136.4, 161.6, 175.5. MS (EI, )  $m/z$  = 382  $[\text{M}]^+$ , 189. HRMS (ESIpos): 382.18928 (calculated 382.18926 for  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ ).

*di-tert-Butyl 1,1'-(1,4-phenylene)bis(hydrazinecarboxylate)* **82**.

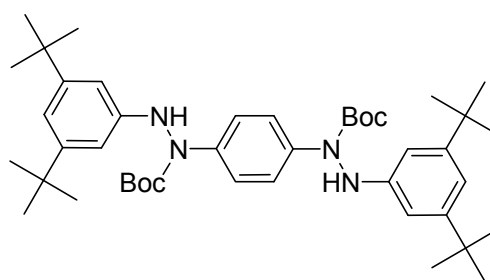
0.971 g (7.33 mmol) of *tert*-butylcarbamat, 1.01 g (3.1 mmol) of 1,4-diiodobenzene **81**, 112 mg (0.61 mmol) of 1,10-phenantroline, 13mg



(0.061 mmol) of copper iodide, 2.79g (8.54 mmol) cesium carbonate and 6.1 mL of DMF were mixed in a dried Schlenk tube under argon atmosphere and heated at 80 °C over night. The mixture was filtered through silica gel and the solvent evaporated. After column chromatography (silica gel, Hex : EA 1 : 1) the product was isolated as yellow oil in 60% (617 mg, 1.86 mmol) yield.  $R_f$  (EA 100%) = 0.5.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.37 (s, 4H, Ar-*H*), 1.47 (s, 18H, *t*-Bu).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 28.3, 81.9, 123.2, 139.5, 155.1. MS (EI, 110 °C)  $m/z$  = 338  $[\text{M}]^+$ , 282  $[\text{M-C}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 237  $[\text{M-CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$ . HRMS (ESIpos): 361.18422 (calculated 361.18462 for  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4\text{Na}_1$ ).



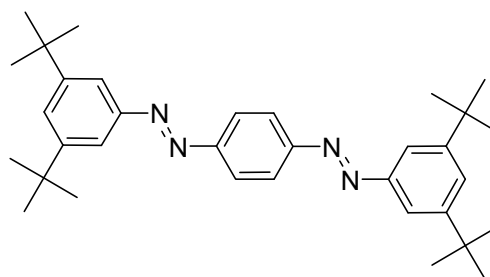
*1,4-bis-(Boc-hydrazo-(3,5-di-tert-butyl-phenyl))-benzol* **83**. 0.203 g (0.6 mmol) of di-*tert*-butyl 1,1'-(1,4-phenylene)bis(hydrazinecarboxylate) **82**, 290 mg (1.08 mmol) of 3,5-di-*tert*-butylbrombenzene **37**, 27 mg (0.12 mmol) of palladium acetate, 1.35 g (3.96 mmol) of caesium carbonate and 3.5 mL of DMF



were mixed under argon atmosphere in a sealed tube and stirred at room temperature for 30 min. Afterwards the mixture was heated at 110 °C for 4.75 h and cooled down to room temperature. After filtration through celite the solvent was evaporated and the crude product chromatographed (silica gel, hex/methylene chloride 1/1). The product was obtained as yellowish solid in 61% (263 mg, 0.37 mmol) yield.  $R_f$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : hex 2 : 1) = 0.46.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.51 (s, 4H, Ar-*H*), 6.94 (s, 2H, Ar-*H*), 6.64 (d, 4H,  $^4J$  = 1.4 Hz, Ar-*H*), 1.32 (s, 18H, -O-*t*-Bu), 1.24 (s, 36H, -*t*-Bu). MS (EI, 215 °C)  $m/z$  = 714  $[\text{M}]^+$ , 614  $[\text{M-Boc}]^+$ , 309, 205. HRMS (ESIpos): 737.49712 (calculated 737.49762 for  $\text{C}_{44}\text{H}_{66}\text{N}_4\text{O}_4\text{Na}_1$ ).

*(1,4-bis((E)-(3,5-di-tert-*

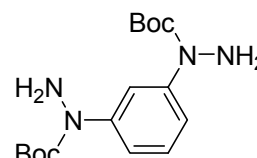
*Butylphenyl)diazenyl)benzene* **84**. 99 mg (0.14 mmol) of bis-hydrazide **83** were dissolved in 10 mL of methylene chloride. 0.027 mL (0.336 mmol) of pyridine and at least 63 mg (0.336 mmol) of N-bromsuccinimid were added and the mixture was



stirred at room temperature for 1.5 h. The solvent was evaporated and after a short column chromatography (silica gel, hex :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  5 : 1) the product was gained as orange solid in 73 % yield (52 mg, 0.102 mmol).  $R_f$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : hex 1:3) = 0.4.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.91 (s, 4H, Ar-*H*), 7.65 (d,  $^4J$  = 1.8 Hz, Ar-*H*), 7.47 (t, 2H,  $^4J$  = 1.8 Hz, Ar-*H*), 1.25 (s, 36H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). MS (EI, 180 °C)  $m/z$  = 510  $[\text{M}]^+$ , 293, 189. HRMS (ESIpos): 511.37975 (calculated 511.37951 for  $\text{C}_{34}\text{H}_{47}\text{N}_4$ ). HPLC (MeOH : water 95 : 5, Nucleodur 4.0 mm i.d): 23.49 min, 98.96 %).

*di-tert-Butyl-1,1'-(1,3-phenylene)-bis-(hydrazinecarboxylate)* **78**.

0.975g (7.33 mmol) of *tert*-butylcarbazat, 1.01 g (3.1 mmol) of 1,3-diiodobenzene **77**, 121 mg (0.62 mmol) of 1,10-phenantrolin, 13 mg (0.061 mmol) of copper iodide, 2.81 g (8.54 mmol) of caesium



carbonate and 6.2 mL of DMF were mixed in a dried Schlenck tube under argon atmosphere and heated at 80 °C over night. The mixture was filtered through a plug of silica gel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  as eluent) and the solvent evaporated. After column chromatography (silica gel, hex : EA

## 6 Molekulare Schalter auf Metalloberflächen

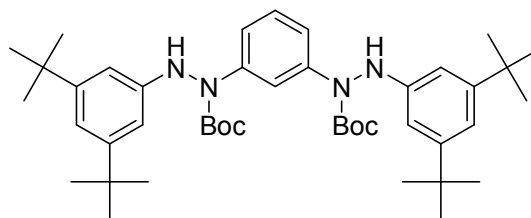
1 : 1) the product was isolated as a yellow oil in 42% yield (439 mg, 42 %).  $R_f$  (Hex : EA 1 : 1) = 0.3.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.65 (broad s, 1H, Ar-*H*), 7.2 (s, 3H, Ar-*H*), 4.7 (broad s, 4H,  $\text{NH}_2$ ), 1.48 (s, 18H, *t*-Bu). MS (EI, 105 °C)  $m/z$  = 338  $[\text{M}]^+$ , 282  $[\text{M}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 238  $[\text{M}-\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$ . For additional analytical data see literature.<sup>[42]</sup>

*1,3-bis-(Boc-hydrazo-(3,5-di-*tert*-butyl-*

*phenyl))benzol* **79**. 0.202 g (0.6 mmol) di-*tert*-butyl 1,1'-(1,3-phenylene)-

bis(hydrazinecarboxylate) **78**, 291 mg (1.06

mmol) 3,5-di-*tert*-butylbromobenzene **37**, 27 mg



0.12 mmol) palladium acetate, 0.24 ml tri-*tert*-butylphosphin-solution (1g in 10 mL toluene), 1.29g (3.96 mmol) cesium carbonate and 4 mL toluene were mixed under argon in a dried Schlenk tube and stirred at room temperature for 15 min. Afterwards the mixture was heated at 110 °C for 3.5 h and cooled down to room temperature. After filtration through celite the solvent was evaporated and the crude product was chromatographed (silica gel, hex :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  6 : 1). The product was gained as a yellowish solid in 59% yield (0.35 mmol, 251mg).  $R_f$  (dichloro methane) = 0.6.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.86 (s, 1H, Ar-*H*), 7.33 (bd, 2H,  $^3J$  = 7.6 Hz, Ar-*H*), 7.25 (m, 1H, Ar-*H*), 6.92 (t, 2H,  $^4J$  = 1.4 Hz, Ar-*H*), 6.63 (d, 4H,  $^4J$  = 1.6 Hz, Ar-*H*), 1.30 (s, 18H, O-*t*-Bu), 1.23 (s, 36H, *t*-Bu).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 27.3, 30.8, 34.3, 81.3, 107.0, 114.5, 116.03, 118.1, 127.6, 143.1, 147.5, 151.2.

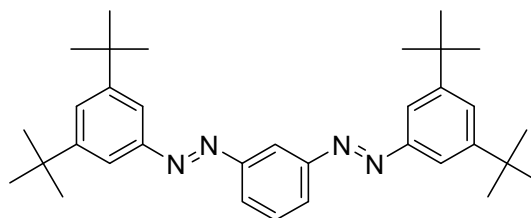
*1,3-bis((E)-(3,5-di-*tert*-*

*Butylphenyl)diazenyl)benzene* **80**. 100 mg (0.14

mmol) *meta*-bis-bocphenylhydrazine **79** were

dissolved in 11 mL of methylene chloride. 0.027

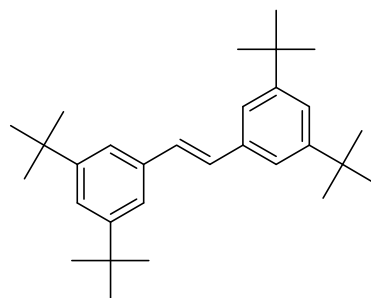
mL (0.336 mmol) pyridine and at least 60 mg



(0.336 mmol) NBS was added and the mixture was stirred at room temperature for 2 h. After evaporation of the solvent the crude product was chromatographed (silica gel, hex :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  5 : 1) yielding the product as orange solid in 70% yield (0.1 mmol, 50 mg).  $R_f$  (dichloro methane : hex 3 : 1) = 0.5.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.43 (s, 1H, Ar-*H*), 8.02 (d, 2H,  $^3J$  = 7.6 Hz, Ar-*H*), 7.82 (d, 4H,  $^4J$  = 1.6 Hz, Ar-*H*), 7.65 (t, 1H,  $^3J$  = 7.5 Hz, Ar-*H*), 7.58 (m, 2H, Ar-*H*), 1.40 (s, 36H, Ar-*H*).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 31.4, 35.1, 95.6, 116.4, 117.5, 124.7, 125.6, 129.5, 151.9, 152.5, 153.6. MS (EI, 165 °C)  $m/z$  = 510  $[\text{M}]^+$ , 189. HRMS (ESIpos): 533.36130 (calculated 533.36146 for  $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{Na}$ ). HPLC ( $\text{CH}_3\text{CN}$ + (grad 5-30%) water)  $t_{\text{ret}}$  = 22.1 min (95% peak area).

## 6 Molekulare Schalter auf Metalloberflächen

*3,3',5,5'-Tetra-tert-butylstilben (TBS)* **85**.<sup>[43]</sup> 167 mg (0.6 mmol) of di-*tert*-butylbromobenzene **45**, 200 mg (0.6 mmol) of the catecholborane **53**, 11 mL of toluene, 5.5 mL of 1M aqueous NaOH-solution and 20 mg (0.04 mmol) of Pd(Ph<sub>3</sub>P)<sub>4</sub> were mixed in a dried Schlenk flask and degassed for 3 times.



The mixture was heated at 110 °C for 17 h. After cooling to room temperature the layers were separated and the aqueous phase was washed with toluene. The organic phase was washed with brine and dried with MgSO<sub>4</sub>. After column chromatography (silica gel, neat PE) the product was gained as colourless solid in 34 % yield (82 mg, 0.2 mmol). R<sub>f</sub> (PE) = 0.24. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm): 7.39 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 1.8 Hz, Ar-*H*), 7.34 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 1.8 Hz, Ar-*H*), 7.13 (s, 2H, C-*H*), 1.37 (s, 36 H, *t*-Bu). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 150.9, 136.7, 129.0, 121.8, 120.8, 34.8, 31.5. MS (EI, 70-85 °C) m/z = 404 [M]<sup>+</sup>, 57. HPLC (CH<sub>3</sub>CN+ (grad 0-30%) water) t<sub>ret</sub> = 17.4 min (94% peak area).

**6.8 Literaturverzeichnis**

- [1] A. Kirakosian, M. J. Comstock, C. Jongweon, M. F. Crommie, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **2005**, *71*, 113409.
- [2] B.-Y. Choi, S.-J. Kahng, S. Kim, H. Kim, H. W. Kim, Y. J. Song, J. Ihm, Y. Kuk, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 156106.
- [3] J. Henzl, M. Mehlhorn, H. Gawronski, K.-H. Rieder, K. Morgenstern, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 603-606.
- [4] J. A. Miwa, S. Weigelt, H. Gersen, F. Besenbacher, F. Rosei, T. R. Linderroth, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3164-3165.
- [5] C. S. Tsai, J. K. Wang, R. T. Skodje, J. C. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10788-10789.
- [6] M. J. Comstock, N. Levy, A. Kirakosian, J. Cho, F. Lauterwasser, J. H. Harvey, D. A. Strubbe, J. M. J. Frechet, D. Trauner, S. Louie, G. , M. F. Crommie, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 038301.
- [7] S. Hagen, F. Leyssner, D. Nandi, M. Wolf, P. Tegeder, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *444*, 85-90.
- [8] P. Tegeder, S. Hagen, F. Leyssner, M. V. Peters, S. Hecht, T. Klamroth, P. Saalfrank, M. Wolf, *Appl. Phys. A* **2007**, *88*, 465-472.
- [9] P. Tegeder, S. Hagen, F. Leyssner, M. V. Peters, S. Hecht, T. Klamroth, P. Saalfrank, M. Wolf, *Appl. Phys. A* **2007**.
- [10] D. Grebel-Koehler, D. Liu, S. De Feyter, V. Enkelmann, T. Weil, C. Engels, C. Samyn, K. Muellen, F. C. De Schryver, *Macromolecules* **2003**, *36*, 578-590.
- [11] M. Alemani, M. V. Peters, S. Hecht, K.-H. Rieder, F. Moresco, L. Grill, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14446-14447.
- [12] M. Alemani, S. Solvanathan, F. Ample, M. V. Peters, K.-H. Rieder, F. Moresco, C. Joachim, S. Hecht, L. Grill, *J. Phys. Chem.* **2008**, *112*.
- [13] H. Dahn, H. von Castelmur, *Helv. Chim. Acta* **1953**, *36*, 638-645.
- [14] J. V. Barth, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 375-407.
- [15] D. Payer, C. Alessio, A. Dmitriev, T. Strunskus, N. Lin, C. Wöll, A. DeVita , J. V. Barth, K. Kern, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3900-3906.
- [16] M. Stöhr, M. Wahl, C. H. Galka, T. Riehm, T. A. Jung, L. H. Gade, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7394-7398.
- [17] J. A. Theobald, N. S. Oxtoby, M. A. Phillips, N. R. Champness, P. H. Beton, *Nature* **2003**, *424*, 1029-1031.
- [18] Y.-K. Lim, K.-S. Lee, C.-G. Cho, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 979-982.
- [19] D. G. Whitten, P. D. Wildes, J. G. Pacifici, G. Irick, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2004-2008.
- [20] S. Selvanathan, M. V. Peters, J. Schwarz, S. Hecht, L. Grill, *Appl. Phys. A* **2008**, *accepted*.
- [21] G. M. Whitesides, E. E. Simanek, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. Chin, M. Mammen, D. M. Gordon, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 37-44.
- [22] N. Nishimura, T. Sueyoshi, H. Yamanaka, E. Imai, S. Yamamoto, S. Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 1381.
- [23] M. Vladimirova, M. Stengel, A. D. Vita, A. Baldereschi, M. hringer, K. Morgenstern, R. Berndt, W. D. Schneider, *EPL (Europhysics Letters)* **2001**, *56*, 254-260.
- [24] W. Chen, V. Madhavan, T. Jamneala, M. F. Crommie, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 1469.
- [25] M. Wolter, A. Klapars, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3803-3805.
- [26] C. Dri, M. V. Peters, J. Schwarz, S. Hecht, L. Grill, *submitted* **2008**.
- [27] P. Ruggli, C. Petitjean, *Helv. Chim. Acta* **1938**, *21*, 711-732.
- [28] P. Ruggli, W. Wüst, *Helv. Chim. Acta* **1945**, *28*, 781-791.

- [29] K. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 4508-4511.
- [30] G. Fuchsel, T. Klamroth, J. Dokic, P. Saalfrank, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 16337-16345.
- [31] P. Saalfrank, *J. Phys. Chem.* **2000**, 113, 3780-3791.
- [32] S. Zöphel, Freie Universität Berlin (Berlin), **2000**.
- [33] Y. Miura, Y. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 1154-1159.
- [34] Y. Miura, A. Yamamoto, M. Kinoshita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, 54, 3215-3216.
- [35] F. A. Neugebauer, H. Weger, *Chemische Berichte* **1975**, 108, 2703-2707.
- [36] H. Bisle, H. Rau, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, 31, 264-266.
- [37] H. Brunner, M. Janura, S. Stefaniak, *Synthesis* **1998**, 1742-1749.
- [38] S. A. Sherrod, R. L. Da Costa, R. A. Barnes, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1565-1577.
- [39] I. I. Schuster, M. Parvez, A. J. Freyer, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5819-5825.
- [40] S. S. Ali, H. Echner, K. M. Khan, C. Schroeder, M. Hasan, R. Atta ur, W. Voelter, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1994**, 49, 1425-1433.
- [41] J. Cornforth, A. F. Sierakowski, T. W. Wallace, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1982**, 2299-2315.
- [42] H.-M. Kang, Y.-K. Lim, I.-J. Shin, H.-Y. Kim, C.-G. Cho, *Org. Lett.* **2006**, 8, 2047-2050.
- [43] N. Castel, E. Fischer, K. Rauch, M. Jabalameli, W. Lüttke, *J. Photochem. Photobiol., A* **1989**, 50, 221-237.

### 7 Kovalente Netzwerke auf Oberflächen

Das Interesse an zweidimensionalen hochgeordneten, selbstorganisierenden Strukturen auf Oberflächen hat, insbesondere in Hinblick auf die Herstellung von Bausteinen im Nanobereich, in den letzten Jahren explosionsartig zugenommen. Einen wichtigen Fortschritt brachte die Entwicklung der STM-Technik unter Ultra-Hochvakuumbedingungen (UHV),<sup>[1]</sup> welche erst die Visualisierung und Vermessung dieser Strukturen ermöglichte. Dabei sind Strukturen organischer Moleküle aufgrund der nahezu unendlichen Vielfalt der Synthese von besonderem Interesse. Die Bildung einer Vielzahl komplexer Strukturen durch Aufdampfen der Moleküle mittels Vakuumsublimation auf die Oberflächen, beruhend auf reversiblen van-der-Waals-Wechselwirkungen<sup>[2, 3]</sup>, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen<sup>[4, 5]</sup>, Wasserstoffbrückenbindungen<sup>[6-9]</sup> oder Metallkomplexierungen<sup>[10-13]</sup> konnten so erreicht und untersucht werden. Diese Strukturen sind jedoch nicht sehr stabil, denn die intermolekularen Wechselwirkungen sind sehr schwach. Dadurch besitzen diese Netzwerke keine mechanische Stabilität und verhindern einen effektiven Ladungstransport. Aus diesem Grund ist es von besonderem Interesse, Methoden zu entwickeln, diese molekularen Anordnungen in stabile kovalente Netzwerke zu überführen. Die Knüpfung der kovalenten Bindungen erfolgt nach dem Aufdampfen der Moleküle direkt auf der Metalloberfläche. Diese Chemie auf der Oberfläche im UHV hat gegenüber von Reaktionen in Lösung einige Vorteile:

- Die Versuchsdurchführung der Experimente im UHV können sehr gut kontrolliert werden. So kann die Stöcheometrie der Reaktanden sehr genau über die Öffnungszeiten des Verdampfers gesteuert werden. Zusätzlich können die Temperaturen der Oberfläche und des Verdampfers in einem Bereich von 4 – 600 K ohne das Risiko von Oxidationen oder Lösungsmitteldissoziation eingestellt werden.
- Durch den Einfluss der Oberfläche können Reaktionen oder Zusammenschlüsse von Molekülen begünstigt werden, die in Lösung nicht möglich gewesen wären.
- Die Synthese großer zusammenhängender Netzwerke in Lösung ist oft durch die schlechte Löslichkeit dieser zwei dimensional Strukturen erschwert. Zusätzlich ist es fast unmöglich diese anschließend unter UHV-Bedingungen auf eine Oberfläche aufzubringen, ohne die Struktur zumindest teilweise wieder zu zerstören.

Bis vor kurzem existierten nur wenige Beispiele für solche kovalenten Bindungsknüpfungen auf Oberflächen. Bei den wenigen Beispielen handelt es sich um durch die STM-Spitze induzierte Reaktion. Rieder und seine Mitarbeiter demonstrierten eine sogenannte Ullman-Kupplung zwischen zwei Iodbenzolen zu einem Biphenyl auf einer Cu(111)-Oberfläche. Dabei wurde jeder der drei Schritte, Spaltung der Iod-Phenyl-Bindungen, Bewegung der

## 7 Kovalente Netzwerke auf Oberflächen

beiden Phenylringe und abschließend die Reaktion der Ringe zu dem Biphenyl, einzeln durch die STM-Spitze induziert.<sup>[14, 15]</sup> Die Polymerisation von hochgeordneten Diacetylen wurde ebenfalls auf einer Graphitoberfläche mit Hilfe einer STM-Spitze induziert.<sup>[16]</sup> Diese Art der Bindungsknüpfung ist jedoch nicht für die simultane Knüpfung vieler Bindungen geeignet, bzw. benötigt eine spezielle Geometrie der Moleküle untereinander.

In den letzten Monaten wurden verschiedene Beispiele über die Möglichkeit der kovalenten Bindungsknüpfung auf Oberflächen veröffentlicht.<sup>[17]</sup> So beschrieben Linderoth und seine Mitarbeiter die Bildung von Iminen aus einem Aldehyd und einem Amin auf einer Au(111)-Oberfläche (Abbildung 108).<sup>[18-20]</sup>

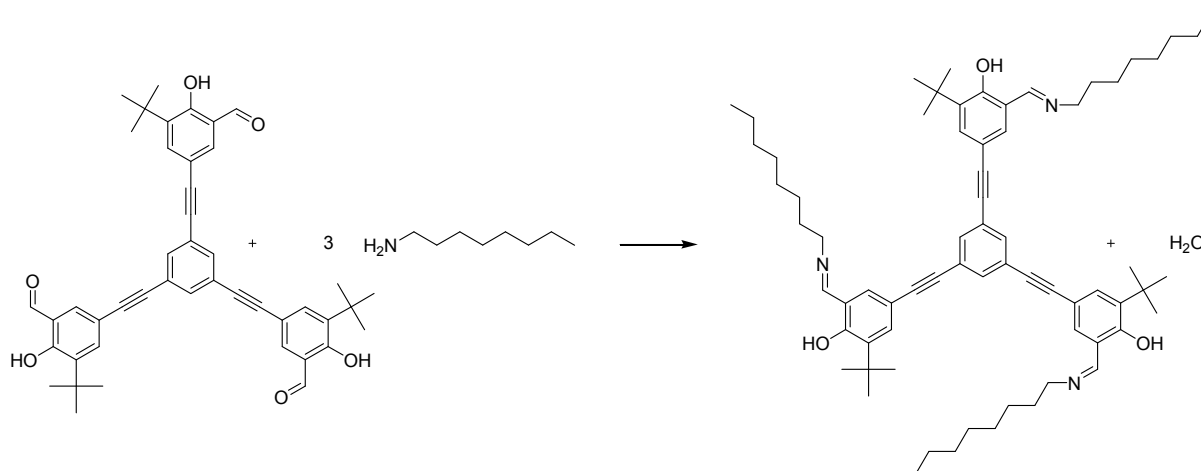


Abbildung 108: Iminbildung auf einer Au(111)-Oberfläche.

Die beiden Reaktanden wurden nacheinander auf die Metalloberfläche aufgedampft und anschließend durch kurzes Erwärmen auf 300-400 K miteinander zur Reaktion gebracht. Abhängig von der Temperatur beim Aufbringen des zweiten Reaktanden, desamins, variierten die nach der Reaktion beobachteten Strukturen des Trisimins auf der Oberfläche. Mit Hilfe von XPS-Untersuchungen und STM-Aufnahmen und anschließendem Vergleich dieser mit dem in Lösung hergestellten, nachträglich aufgedampften Trisimin wurde die Umsetzung bestätigt. Dabei wurde festgestellt, dass die Strukturen, die durch Reaktion auf der Oberfläche hergestellt wurden, nicht mit der Struktur übereinstimmten, die durch das Aufdampfen des in Lösung hergestellten Trisimins gebildet wurden.<sup>[18]</sup>

Abel und seine Kollegen beschrieben auf Boronsäuren basierende zweidimensionale Netzwerke auf Metalloberflächen. Durch Dehydratisierung bzw. Veresterungen von *para*-Diboronsäuren mit Hexahydroxytriphenyl entstanden ausgedehnte Netzwerke von Polygonen, dominiert von Hexagonen.<sup>[21]</sup>

Alle bisher vorgestellten Reaktionen auf einer Oberfläche sind Varianten von in Lösung gut bekannten Reaktionen. Die große Temperaturspannweite und der Einfluss des potentiell

reaktiven Substrates erlauben aber auch Reaktionen, die in Lösung nicht möglich sind. Zu diesen Reaktionen gehört die in diesem Kapitel vorgestellte radikalische Bindungsknüpfung von Tetra-Phenylporphyrinen (TPP). Diese beruht auf der thermischen Dissoziation einer Halogen-Kohlenstoffbindung, wahrscheinlich unter Bildung von Radikalen, welche anschließend miteinander reagieren können.

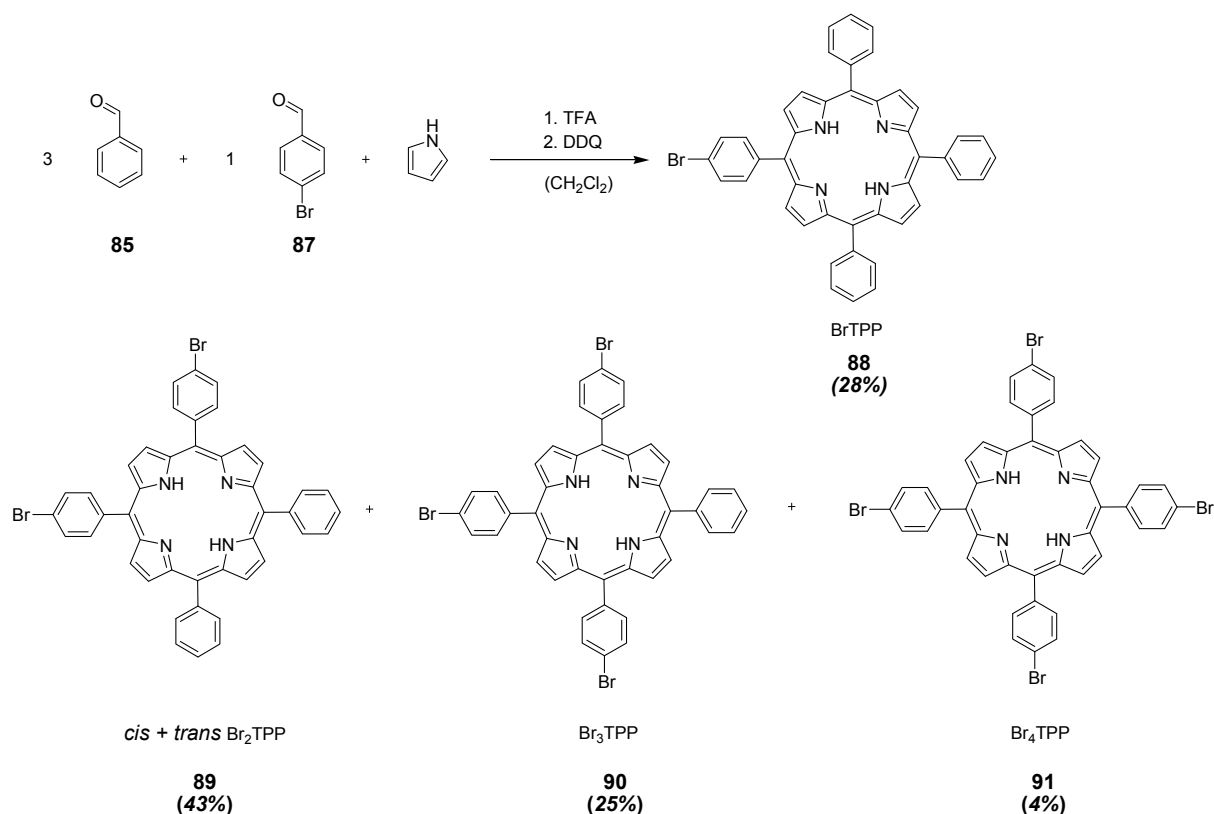
*Meso-(para-Halogenaryl)porphyrine* bilden auf Metalloberflächen kovalente Strukturen aus, abhängig von der Anzahl und Anordnung der Halogenatome (Brom oder Iod). Die Bildung dieser zweidimensionalen Strukturen beruht auf einer Aktivierung der einzelnen Moleküle durch entweder Erhitzen der bereits aufgedampften Molekülmonolage auf der Oberfläche oder direkt beim Aufdampfen auf die Oberfläche. Dabei wird die schwächste Bindung im Molekül vermutlich homolytisch gespalten und die entstandenen Fragmente können sich untereinander verbinden. Um diese neue Verknüpfungsart erfolgreich durchführen zu können, müssen die verwendeten Moleküle verschiedene Eigenschaften in sich vereinigen: Zum einen benötigen sie latent reaktive Positionen, also Bindungen, die durch thermische Einwirkung aufspalten, wie z.B. Kohlenstoff-Halogenbindungen mit einer wesentlich geringeren Bindungsdissoziationsenergie und zum anderen sollte der Rest des Moleküls chemisch inert sein, so dass keine Nebenreaktionen auftreten können. Zusätzlich müssen die aktivierten Moleküle eine gewisse Mobilität auf der Oberfläche besitzen, so dass die aktivierten Positionen zueinander diffundieren können. Alle diese Eigenschaften sind in *meso-(para-Bromphenyl)porphyrinen* ( $\text{Br}_n\text{-TPP}$ ) gegeben. Abhängig von der Anzahl und der Position der Bromphenylsubstituenten am Porphyrin sind verschiedene ein- und zwei-dimensionale Nanostrukturen auf der Oberfläche zugänglich.

### 7.1 *meso-(para-Bromphenyl)porphyrine*

#### 7.1.1 Synthese

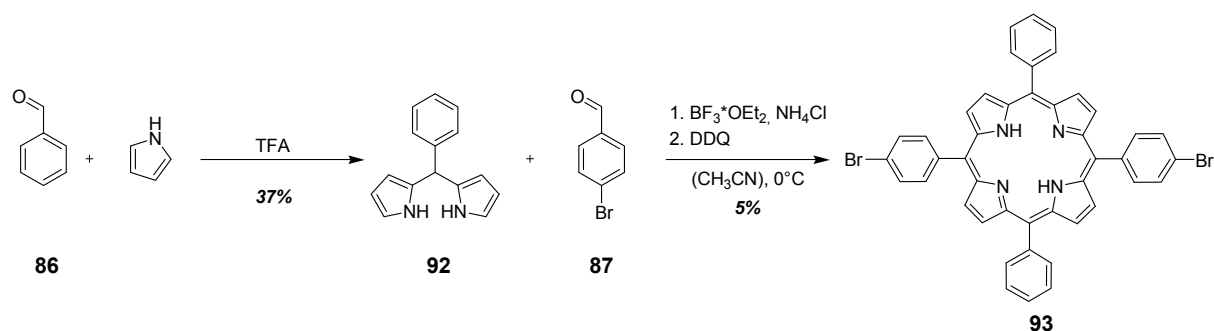
Die Porphyrine **88** und **91** wurden nach den von Lindsey<sup>[22, 23]</sup> optimierten Bedingungen für *meso*-Phenylporphyrine hergestellt. Dabei wurden Benzaldehyd **86**, *para*-Brombenzaldehyd **87** und Pyrrol im Verhältnis 1:1:2 gemischt und nach Oxidation durch DDQ wurde das statistische Porphyringemisch, bestehend aus fünf Porphyrinen, erhalten. Das *mono*-Bromporphyrin ( $\text{Br}_1\text{TPP}$ , **88**) wurde in 28% und das tetra-(*para*-Bromphenyl)porphyrin ( $\text{Br}_4\text{TPP}$ ) **91** in 4% Ausbeute neben dem Gemisch von 5,10- (*cis*) und 5,15-Di-Bromphenylporphyrin (*trans*) ( $\text{Br}_2\text{TPP}$ ) (43%) und tri-Bromporphyrin ( $\text{Br}_3\text{TPP}$ ) (25%). durch präparative HPLC-Trennung gewonnen (Abbildung 108).





Schema 36: Synthese des *mono*-Bromporphyrins (BrTPP) **88** und tetra-Bromporphyrin (Br<sub>4</sub>TPP) **91** in einem statistischen Ansatz aus *para*-Brombenzaldehyd **87** und Benzaldehyd **86**. Das di- und das tri-Bromporphyrin **89** und **90** wurden ebenfalls isoliert.

Die Trennung der beiden Di-Bromphenylporphyrine war durch die präperative HPLC nicht möglich. Um dennoch sauberes 5,15-Di-Bromphenyl-10,20-phenylporphyrin **93** zu bekommen, wurde eine alternative Synthese über ein Phenylidipyrromethan **92** als Vorstufe durchgeführt. Dieses wurde durch Kondensation von Pyrrol und Benzaldehyd unter saurer Katalyse mit TFA hergestellt.<sup>[24]</sup> Die anschließende Umsetzung des Dipyrromethans **92** mit *para*-Brombenzaldehyd **87** unter optimierten Bedingungen ergab ausschließlich das gewünschte *trans*-di-(*para*-Bromphenyl)porphyrin (*trans*-Br<sub>2</sub>TPP) **93** in 5% Ausbeute. Die niedrige Ausbeute ist auf die speziellen Reaktionsbedingungen zurückzuführen. Diese verhindern das „Scrambling“ der Pyrrolringe, so dass das reine *trans*-Produkt **93** erhalten wurde (Schema 37).<sup>[25]</sup>



Schema 37: Synthese des *trans-meso*-Di-(*para*-bromphenyl)porphyrins (*trans*-Br<sub>2</sub>TPP) **93** aus Phenyldipyrromethan **92** und *para*-Brombenzaldehyd **86**.

### 7.1.2 *meso*-(*para*-Bromphenyl)porphyrine auf Au(111)-Oberflächen

Die Bildung der Netzwerke durch kovalente Verknüpfung auf einer Au(111)-Oberfläche konnten durch zwei Methoden erreicht werden: Wurden die Monomere bei niedrigen Temperaturen ( $\sim 550$  K) auf die Metalloberfläche aufgedampft, entstanden hauptsächlich geordnete Inseln aus intakten durch schwache van-der-Waals-Kräfte zusammengehaltenen Bromporphyrinmolekülen (Abbildung 109a). Wurde die Oberfläche anschließend auf 523 K erhitzt, wurde die schwächste Bindung im Molekül, in diesem Fall die C-Br Bindung, thermisch gespalten und die Porphyrine somit aktiviert. Zusätzlich wurde durch das Aufheizen die thermische Diffusion der Moleküle begünstigt, so dass diese schneller miteinander reagieren konnten. Die Größe der Netzwerkinseln wurde durch die mit steigender Anzahl an Porphyrineinheiten zunehmende verminderte Mobilität limitiert (z.B. Abbildung 109b). Wurden die Moleküle bei höheren Temperaturen ( $\geq 590$  K) aufgedampft, veränderte sich das Verhalten der Moleküle: Nur ein kleiner Teil der *meso*-(*para*-Bromphenyl)porphyrine bildet nach dem Verdampfen geordnete Inseln aus intakten Molekülen. Die meisten Moleküle wurden bereits beim Aufdampfen aktiviert und bildeten kovalent gebundene Netzwerke auf der Oberfläche.

Die Art der Netzwerke wird durch die Anzahl und Position der reaktiven Stellen in den Monomeren gesteuert. Zu diesem Zweck wurden *meso*-(*para*-Bromphenyl)porphyrine, mit einem (**88**), zwei (**93**) oder vier (**91**) Bromsubstituenten als reaktive Positionen aufgedampft.

Das Tetra-*meso*-(*para*-bromphenyl)porphyrin (Br<sub>4</sub>TPP) **91** bildet beim Aufdampfen unterhalb 550 K geordnete Inseln aus bis zu 90% intakten Molekülen (Abbildung 109a). Die beim Aufdampfen der Moleküle auf Raumtemperatur temperierte Metalloberfläche wurde anschließend auf 523 K erhitzt, wobei ausgedehnte zweidimensionale Netzwerke entstanden (Abbildung 109b).

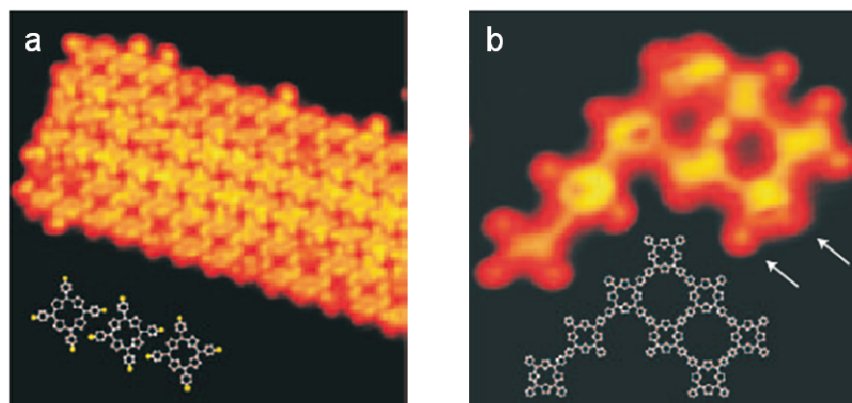


Abbildung 109: Br<sub>4</sub>TPP **91** auf einer Gold (111)-Oberfläche: a) geordnete Insel von fast völlig intakten Molekülen nach dem Aufdampfen bei 550K und b) zu einem kovalenten Netzwerk verknüpfte Moleküle durch Aktivierung nach Erhitzen der Goldoberfläche; die Pfeile zeigen auf noch inaktivierte Positionen, d.h. noch vorhandene Bromsubstituenten an den Porphyrinen.

Wurde das Mono-(*para*-Bromphenyl)porphyrin (BrTPP) **88**, an dem nur eine Br-C Bindung homolytisch gespalten werden kann, aktiviert, bildeten sich ausschließlich dimere Strukturen auf der Oberfläche (Abbildung 110).

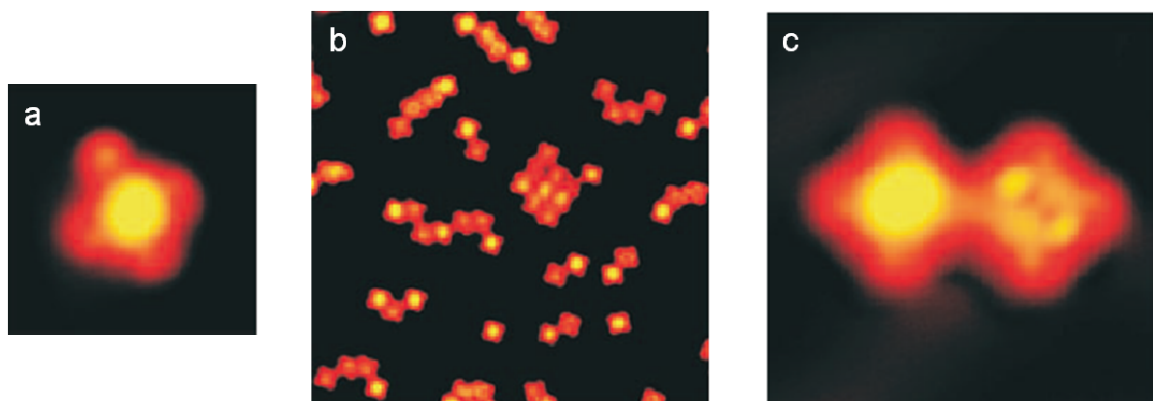


Abbildung 110: BrTPP **88** auf einer Au(111)-Oberfläche: a) ein einzelnes nichtaktiviertes Porphyrinmolekül; deutlich ist das Bromatom an der oberen Spitze zu sehen b) nach der thermischen Aktivierung haben sich eine Vielzahl von Dimeren gebildet, die sich zu Clustern zusammenlagern c) einzelnes Dimer: deutlich ist die kovalente Verknüpfung zwischen den beiden Einheiten zu sehen.

Die Stabilität der kovalenten Bindung zwischen den Molekülen wurde durch Manipulationsexperimente veranschaulicht. Wird mit der STM-Spitze an einem der Dimere gezogen, folgt nur dieses der Spitze und bleibt dabei intakt (Abbildung 111). Im Vergleich dazu konnten durch Ziehen mit der STM-Spitze einzelne Moleküle aus losen Aggregaten (s. z.B. Abbildung 109a) leicht heraus bewegt werden.

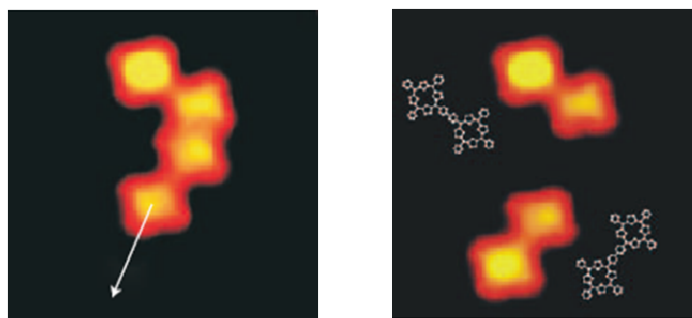


Abbildung 111: Manipulation eines Br<sub>1</sub>TPP-Dimers durch Ziehen mit der STM-Spitze.

Diese Experimente zeigen, dass es sich bei der Bildung der Netzwerke nicht um Aggregation handelt, da die gebildeten Strukturen auch in Manipulationsexperimenten stabil blieben und somit der Prozess nicht reversibel verläuft.<sup>[26]</sup> Wird das *trans*-Br<sub>2</sub>TPP **93** aufgedampft und aktiviert, entstehen aufgrund der vorgegebenen Topologie nur lineare Strukturen (Abbildung 112).

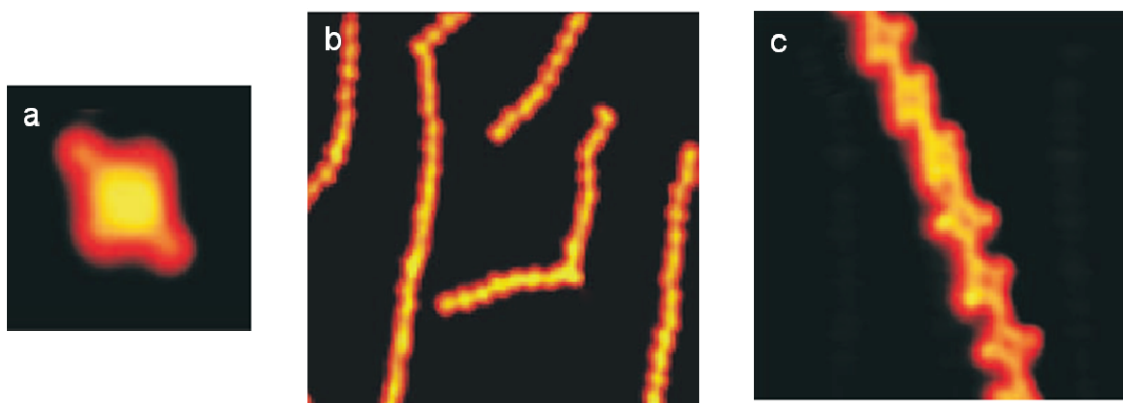


Abbildung 112: a) einzelnes *trans*-Br<sub>2</sub>TPP **93**, deutlich sind die beiden Bromatome als nicht aktivierte Positionen zu erkennen; b) nach der Aktivierung bilden sich aufgrund der vorgegebenen Geometrie nur lineare Strukturen; die gewinkelte Anordnung besteht aus zwei Ketten, die nicht kovalent miteinander verbunden sind; c) in der vergrößerten Darstellung sind gut die Struktur und die kovalente Verbindung zwischen den Porphyrinen zu erkennen.

## 7.2 *meso*-Di-(*para*-Brom-/Iodphenyl)Mesitylporphyrine

Zusätzlich zu den (*para*-Bromphenyl)phenylporphyrinen (Br<sub>x</sub>TPP) wurden die (*para*-Brom- bzw. Iodphenyl)mesitylporphyrine **97** und **98** hergestellt. Diese sind leichter synthetisch zugänglich, da durch die *ortho*-Methylgruppen das Dipyrrromethan stabilisiert ist und somit kein Scrambling bei der Umsetzung zu den gewünschten *trans*-Porphyrinen zu erwarten ist.<sup>[25]</sup> Die Mesitylgruppen führen zu einer Anhebung der Porphyrinringebene relativ zu der Metalloberfläche und somit zu einer geringeren Physisorption und erhöhter Mobilität der Porphyrine.

## 7.2.1 Synthese

Ausgehend von Mesitylaldehyd **94** wird durch Kondensation mit Pyrrol zuerst das Mesityldipyrromethan **95** hergestellt. Dieses wird anschließend mit *para*-Brom- **87** bzw. *para*-Iodbenzaldehyd **96** unter Lindsey-Bedingungen<sup>[23, 25, 27]</sup> zu dem gewünschten *trans*-(*para*-Brom- bzw. -Iodphenyl)mesitylporphyrin **97** und **98** in 22% bis 24% Ausbeute umgesetzt.

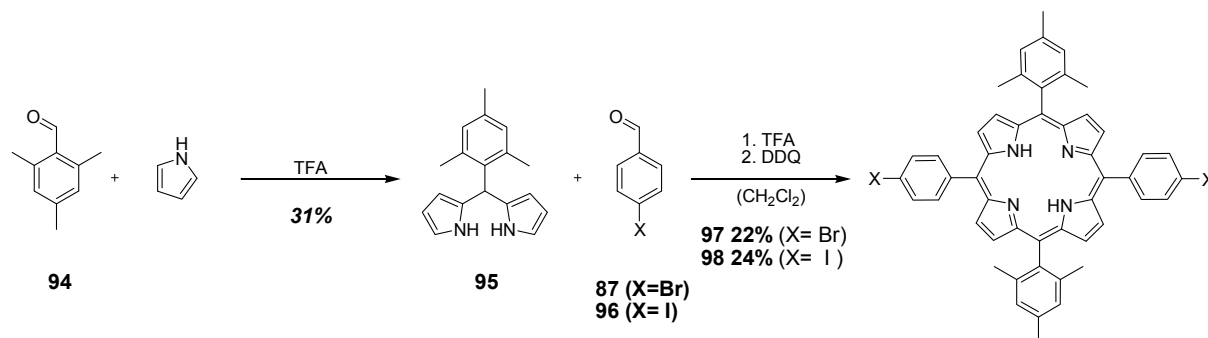


Abbildung 113: Synthese von *trans*-di-(*para*-Brom- bzw. Iodphenyl)mesitylporphyrin **97** bzw. **98** über das Mesityldipyrromethan **95** als Zwischenstufe.

## 7.2.2 Mesitylporphyrine auf Au(111)-Oberflächen

Wurde das *trans*-Di-(*para*-iodophenyl)-di-mesitylporphyrin (*trans*-I<sub>2</sub>TMP) **98** auf eine Au(111)-Oberfläche aufgedampft, wurden die Iod-Kohlenstoff-Bindungen teilweise gespalten und somit die Moleküle aktiviert. Auf der Metalloberfläche wurden anschließend kovalent gebundene Dimere und Trimere beobachtet (Abbildung 114). Durch die geringere Verdampfungstemperatur der Mesitylporphyrine (> 470 K bei I<sub>2</sub>TMP bzw. > 490 K bei Br<sub>2</sub>TMP) im Vergleich zu den TPPs (> 550 K Br<sub>4</sub>TPP) wurden nur sehr wenige Moleküle beim Aufdampfen aktiviert, so dass maximal nur Trimere und keine höheren Netzwerke beobachtet werden konnten.

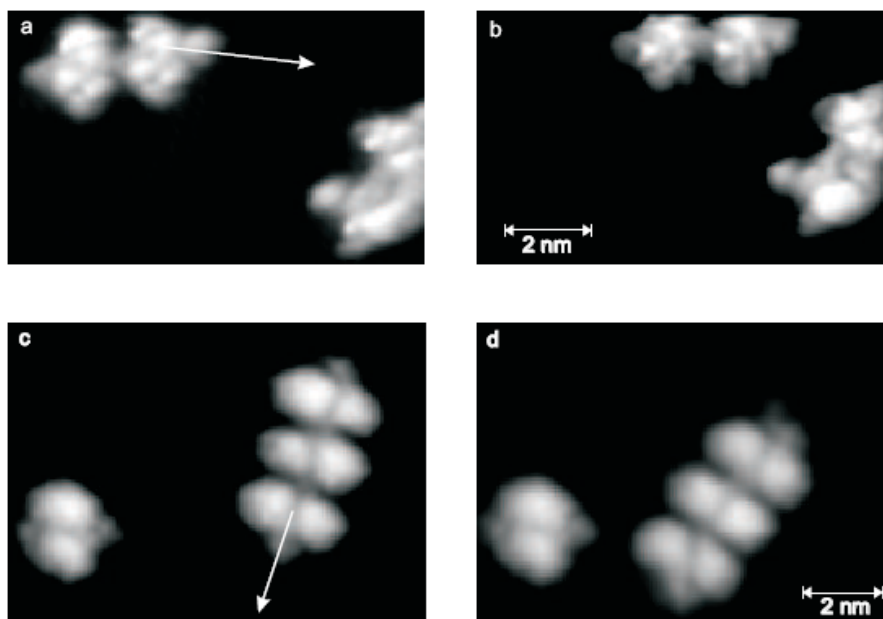


Abbildung 114: a,b) Dimer aus I<sub>2</sub>TMP **98** vor und nach der Manipulation (angedeutet durch den Pfeil) durch ziehen mit die STM-Nadel c,d) Trimer aus I<sub>2</sub>TMP **98** vor und nach der Manipulation durch die STM-Nadel.

Wurde anstelle des *trans*-I<sub>2</sub>TMP **98** das *trans*-Br<sub>2</sub>TMP **97** aufgedampft, wurden keine kovalenten Strukturen beobachtet. Die Temperatur beim Verdampfen reichte scheinbar nicht aus, um die Brom-Kohlenstoffbindung zu spalten. Auf diese Weise gelangten die Porphyrine als völlig intakte Moleküle auf die Oberfläche ohne miteinander zu reagieren. Die Mesitylgruppen stehen, bedingt durch die *ortho*-Methylgruppen, annähernd senkrecht zu der Porphyrinringebene und bewirken somit eine leichte Anhebung der Ringebene von der Metalloberfläche. Die dadurch verminderte Wechselwirkung des Moleküls mit dem Metall führt vermutlich zu einer erhöhten Mobilität, so dass beim Erwärmen die Wahrscheinlichkeit der Desorption ansteigt, bevor es zu der Spaltung der Halogen-Kohlenstoffbindung und damit zur Aktivierung der Porphyrine kommt. Die Aktivierung durch nachträgliches Heizen der Oberfläche wurde bis jetzt noch nicht durchgeführt.

### 7.3 Zusammenfassung

Die hier vorgestellten Ergebnisse leisten einen ersten wichtigen Schritt in Richtung stabiler Nanoarchitekturen mit späterer Anwendungsmöglichkeit in der molekularen Elektronik. So können molekulare Drähte direkt aus kondensierten leitenden Molekülen oder ausgedehnte funktionale Strukturen mit regelmäßigen, definierten Abständen aufgebaut werden. Die Möglichkeit die Aktivierung auf zweierlei Weisen durchführen zu können, stellt dabei einen großen Vorteil dieser Methode dar, insbesondere, wenn das Molekulargewicht der Moleküle keine gleichzeitige Verdampfung und Aktivierung der Moleküle zulässt. Durch Übertragen

## 7 Kovalente Netzwerke auf Oberflächen

---

dieser Methode der Aktivierung und kovalenten Verknüpfung auf Metalloberflächen auf andere Molekülsysteme, sind eine Vielzahl von Strukturen denkbar. Zum Beispiel könnten durch Kombinieren verschiedener Porphyrinsubstitutionsmuster, wie z.B. *trans*-Br<sub>2</sub>TPP mit einem Überschuss an Br<sub>4</sub>TPP großflächige zweidimensionale Netzwerke aufgebaut werden. Desweiteren könnten Moleküle in diese Netzwerke eingebaut werden, welche mit zusätzlichen Funktionalitäten ausgestattet sind, wie z.B. elektronisch, optisch oder magnetisch aktiven Metallen oder molekularen Schaltern.

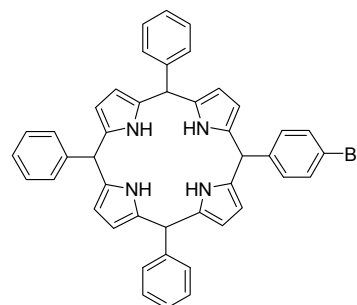
## 7.4 Experimenteller Teil

**General Methods.** Solvents were distilled prior to use. Starting materials were used as received. Column chromatography was carried out with 230–400 mesh silica gel. NMR spectra were recorded on a 400 MHz (100.6 MHz for  $^{13}\text{C}$ ) Bruker AV 400 or on a 300MHz (75.6 MHz for  $^{13}\text{C}$ ) Bruker DPX 300 spectrometer at 27 °C using residual protonated solvent signals as internal standard ( $^1\text{H}$ :  $\delta(\text{CHCl}_3) = 7.24$  ppm,  $\delta(\text{CH}_3\text{CN}) = 1.94$  ppm and  $^{13}\text{C}$ :  $\delta(\text{CHCl}_3) = 77.0$  ppm,  $\delta(\text{CH}_3\text{CN}) = 1.32$  ppm). Mass spectrometry was performed on Bruker-Esquire 3000 (ESI, Ionentrapp-MS, potential 4500V) or Bruker-Apex III (FTICR-MS, ESI-HRMS). The preparative HPLC system consisted of a 200 mm ( $\varnothing = 48$  mm) Nucleodur 100-10-C18/A NW50 column and UV-detection at 220 nm with an eluent flow of 35.0 mL/min.

**STM:** The experimental setup has been described in detail previously.<sup>[28]</sup> The Au(111) sample was prepared by several cycles of sputtering with Ne ions and subsequent annealing at 800 K. The molecules were deposited by evaporation from a homebuilt Knudsen cell at 370 K, and the dosage was monitored via a quartz crystal microbalance.

*5-(4-Bromophenyl)-10,15,20-phenylporphyrin* **88**. The

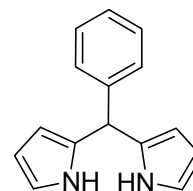
porphyrin **88** was prepared according to the procedure developed by Lindsey et al.<sup>[23, 24]</sup> 1.85 g (10 mmol) of *p*-bromobenzaldehyde, 1.01 mL (10 mmol) of benzaldehyde and 1.34 mL (20 mmol) of pyrrole were dissolved in 1000 mL of dichloromethane under an argon atmosphere. 3 mL (40 mmol) of



TFA were added and the solution was stirred at room temperature for 1h. 3.71 g (16 mmol) of DDQ were added and the dark mixture was stirred at room temperature for 60 min. TEA (5.5 mL) was added and the reaction mixture was stirred for further 30 min. The solvent was partly evaporated and the mixture filtered through basic alumina. After column chromatography (silica gel, hex/  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  2 : 1 to 2.5 : 1) 1.48 g of a mixture of porphyrins, containing 1 Br (28%), 2 Br (43%), 3 Br (25%) and 4 Br (4%), was gained as purple solid. The products were separated by preparative HPLC ( $\text{CH}_3\text{CN}$  : THF 9 : 1) leading to 166 mg (28 %) of the monobromoporphyrin **88**. The analytical data agree with the literature.<sup>[29, 30]</sup>

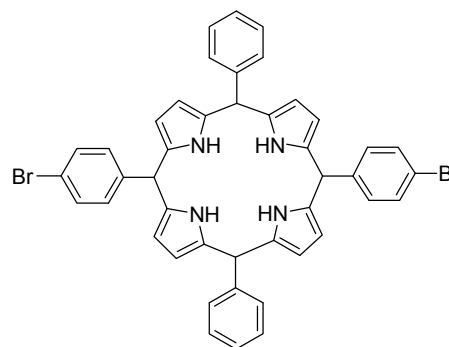


*Phenyldipyrromethane* **92**. was synthesized according to the procedure developed by Lindsey et al.<sup>[24]</sup> 0.7 mL (7 mmol) of benzaldehyde **86** was dissolved in 12 mL (175 mmol) of pyrrole in an argon atmosphere and degassed by bubbling argon through the solution for 5 min. 0.05 mL (0.7 mmol) trifluoroacetic acid were added and the solution was stirred at room temperature for 5 min. 10 mL of 0.1 M aqueous NaOH-solution were added. The organic phase was washed with water and brine twice and dried with MgSO<sub>4</sub>. After evaporation of the pyrrole, the product mixture was chromatographed (silica gel, dichloromethane : petrolether 2 : 1) quickly, yielding the product as a colorless solid in 37% yield (0.57 g, 2.56 mmol). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 5.36 (s, 1H, -CH), 5.67 (m, 2H, pyr-H), 5.90 (m, 2H, pyr-H), 6.62 (m, 2H, pyr-H), 7.23 (m, 5H, ph-H), 10.56 (s, 2H, NH).

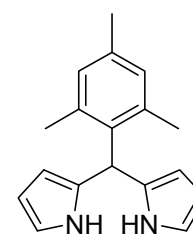


*5,15-di-(4-Bromophenyl)-10,20-bisphenylporphyrin*<sup>[31]</sup>

**93.** **93** was prepared in accordance with a procedure developed by Lindsey et al.<sup>[24]</sup> In an argon atmosphere 431 mg (1.95 mmol) of phenyldipyrromethane **92** was dissolved in 196 mL of acetonitrile and 1.01 g (19.5 mmol) of NH<sub>4</sub>Cl was added. The mixture was degassed by bubbling argon through the solution for 10 min and cooled to 0 °C. 363 mg (1.95 mmol) of *p*-bromobenzaldehyde **87** and 0.03 mL (0.2 mmol) of BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O were added and the mixture was stirred at 0 °C for 4.5 h. After that 445 mg (1.95 mmol) of DDQ was added and the reaction was stirred at room temperature for 1 h, followed by filtration through a pad of neutral alumina. After evaporation of the solvent, the residue was dissolved in toluene and again 444 mg (1.95 mmol) of DDQ was added. The reaction mixture was heated at 110 °C for 1 h and filtered through silica gel. Column chromatography (silica gel, dichloromethane : PE 1 : 1) gave the product as purple solid in 5% (35 mg, 0.05 mmol) yield. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = -2.82 (s, 2H, N-H), 7.77 (m, 6H, Ar-H), 7.80 (m, 4H, Ar-H), 8.06 (m, 4H, Ar-H), 8.21 (m, 4H, Ar-H), 8.82 (d, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, 4H, pyr-H), 8.86 (d, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, 4H, pyr-H).



*Mesityldipyrromethane* **95**.<sup>[24]</sup> 2.99 g (20 mmol) of mesitylaldehyde were dissolved in 35 mL (500 mmol) of pyrrole in an argon atmosphere and degassed by bubbling argon through the solution for 5 min. 0.25 mL (3.5 mmol) of trifluoroacetic acid were added and the dark mixture was stirred at room temperature for 1 h. 0.7 mL of triethylamine was added and the solution was diluted with ~ 100 mL of toluene. After washing with brine the phases were

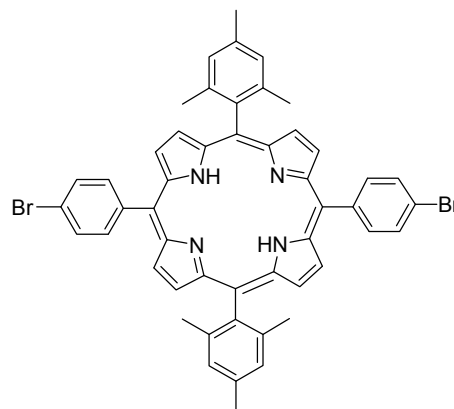


## 7 Kovalente Netzwerke auf Oberflächen

separated and the organic phase was dried with  $\text{MgSO}_4$ . After evaporation of the solvent a dark oil was gained. This was filtered through silica (wash down with methylene chloride) and bulb to bulb distillation gave 600 mg (6.2 mmol, 31%) of the product as yellow solid.  $R_f$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 0.5.  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO, 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 10.39 (s, 2H, NH), 6.78 (s, 2H, Ar-H), 6.59 (q, 2H,  $^3J = 2.5$  Hz, py-H), 5.88 (q, 2H,  $^3J = 2.6$  Hz, py-H), 5.68 (s, 1H, CH), 5.49 (s, 2H, py-H), 2.20 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.01 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO, 75.5 MHz): 136.8, 136.4, 134.8, 132.1, 129.7, 116.6, 106.7, 105.8.

### *1,15-Di(4-bromophenyl)-10,20-mesitylporphyrin 97.*

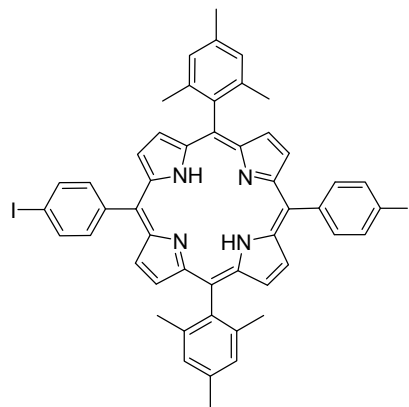
570 mg (2.16 mmol) 5-mesityldipyrromethane and 400 mg (2.16 mmol) 4-bromobenzaldehyde were dissolved in 215 mL of methylene chloride under an argon atmosphere. Afterwards 0.28 mL (3.84 mmol) of trifluoroacetic acid was added and the coloured solution was stirred at room temperature for 1 h. 490 mg (2.16 mmol) of (DDQ) was added and the mixture was stirred



for further 1h at room temperature. The resulting solution was filtered through neutral alumina and the solvent evaporated. The dark residue was dissolved in toluene, 490 mg (2.16 mmol) DDQ were added and the resulting mixture was heated up to reflux for 1 h. After cooling to room temperature the solution was filtered again through neutral alumina (methylene chloride as eluent) and the solvent evaporated. After column chromatography (hex :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  2 : 1) the product was gained as purple solid (250 mg, 0.26 mmol, 24%).  $R_f$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : hex 1 : 1) = 0.66.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) 8.78 (d, 2H,  $^3J = 4.8$  Hz, py-H), 8.72 (d, 2H,  $^3J = 4.8$  Hz, py-H), 8.10 (dt, 4H,  $^3J = 8.8$  Hz,  $^4J = 2.2$  Hz, Ar-H), 7.89 (dt, 4H,  $^3J = 8.6$  Hz,  $^4J = 2.3$  Hz, Ar-H), 7.30 (s, 4H, Ar-H), 2.65 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.85 (s, 12H,  $-\text{CH}_3$ ), -2.65 (s, 2H, NH). MS (EI, 365°C) = 856  $[\text{M}^+]$ , 51. HRMS = 854.1614 (calculated 854.1619 for  $\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Br}_2$ ).

## 7 Kovalente Netzwerke auf Oberflächen

*1,15-Di-(4-iodophenyl)-10,20- mesitylporphyrin 98*. 574 mg (2.16 mmol) of mesityldipyrrromethane **95** and 500 mg (2.16 mmol) of *p*-iodobenzaldehyde **96** were dissolved in 216 mL of dichloromethane and argon was bubbled through the solution for 5 min. 0.29 mL of trifluoroacetic acid was added and the solution was stirred at room temperature for 1 h. 494 mg (2.16 mmol) of DDQ were added and the mixture was stirred at room temperature for an additional hour. The dark solution was filtered through neutral alumina and the solvent was evaporated. The dark residue was dissolved in toluene, 494 mg (2.16 mmol) of DDQ were added and the solution was heated at 110 °C for 1h. After cooling to room temperature, the solution was filtered through neutral alumina and the solvent evaporated. After column chromatography (silica gel, hexane : dichloromethane 1 : 1) the product was gained as purple solid in 24% yield (0.25 g, 0.26 mmol).  $R_f$  (hex :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1 : 1) = 0.46. The analytical data agreed with the literature.<sup>[27]</sup>



**7.5 Literaturverzeichnis**

- [1] J. K. Gimzewski, C. Joachim, *Science* **1999**, 283, 1683-1688.
- [2] M.-C. Blüm, E. Cavar, M. Pivetta, F. Patthey, W.-D. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5334-5337.
- [3] M. de Wild, S. Berner, H. Suzuki, H. Yanagi, D. Schlettwein, S. Ivan, A. Baratoff, H.-J. Guentherodt, T. A. Jung, *ChemPhysChem* **2002**, 3, 881-885.
- [4] T. Yamamura, A. Momotake, T. Arai, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 9219-9223.
- [5] T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado, Y. Okuno, S. Mashiko, *Nature* **2001**, 413, 619-621.
- [6] J. V. Barth, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, 58, 375-407.
- [7] M. Böhrringer, K. Morgenstern, W.-D. Schneider, R. Berndt, F. Mauri, A. De Vita, R. Car, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 324-327.
- [8] S. Griessl, M. Lackinger, M. Edelwirth, M. Hietschold, W. M. Heckl, *Single Mol.* **2002**, 3, 25-31.
- [9] D. Payer, C. Alessio, A. Dmitriev, T. Strunskus, N. Lin, C. Wöll, A. DeVita, J. V. Barth, K. Kern, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 3900-3906.
- [10] A. Dmitriev, H. Spillmann, N. Lin, J. V. Barth, K. Kern, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2670-2673.
- [11] M. A. Lingenfelder, H. Spillmann, A. Dmitriev, S. Stepanow, N. Lin, J. V. Barth, K. Kern, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1913-1919.
- [12] S. Stepanow, N. Lin, J. V. Barth, K. Kern, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 23472-23477.
- [13] S. Stepanow, M. Lingenfelder, A. Dmitriev, H. Spillmann, E. Delvigne, N. Lin, X. Deng, C. Cai, J. V. Barth, K. Kern, *Nat. Mat.* **2004**, 3, 229-233.
- [14] S.-W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 2777.
- [15] S.-W. Hla, G. Meyer, K.-H. Rieder, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 370, 431-436.
- [16] Y. Okawa, M. Aono, *Nature* **2001**, 409, 683-684.
- [17] A. Gourdon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, accepted.
- [18] S. Weigelt, C. Bombis, C. Busse, M. M. Knudsen, K. V. Gothelf, E. Laegsgaard, F. Besenbacher, T. R. Linderöth, *ACS Nano* **2008**, 2, 651-660.
- [19] S. Weigelt, C. Busse, C. Bombis, M. M. Knudsen, K. V. Gothelf, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, T. R. Linderöth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4406-4410.
- [20] S. Weigelt, C. Busse, C. Bombis, M. M. Knudsen, K. V. Gothelf, T. Strunskus, C. Wöll, M. Dahlbom, B. Hammer, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, T. R. Linderöth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 9227-9230.
- [21] N. A. A. Zwaneveld, R. Pawlak, M. Abel, D. Catalin, D. Gigmes, D. Bertin, L. Porte, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6678-6679.
- [22] J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 827-836.
- [23] J. S. Lindsey, R. W. Wagner, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 828-836.
- [24] B. J. Littler, M. A. Miller, C.-H. Hung, R. W. Wagner, D. F. O'Shea, P. D. Boyle, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 1391-1396.
- [25] B. J. Littler, Y. Ciringh, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 2864-2872.
- [26] G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science* **2002**, 295, 2418-2421.
- [27] C.-H. Lee, J. S. Lindsey, *Tetrahedron* **1994**, 50, 11427-11440.
- [28] S. Zöphel, Freie Universität Berlin (Berlin), **2000**.
- [29] O. Wennerström, H. Ericsson, I. Raston, s. Svensson, W. Pimlott, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 1129-1132.
- [30] J. Mårtensson, K. Sandros, O. Wennerström, *J. Phys. Org. Chem.* **1994**, 7, 534-544.
- [31] R. C. Jagessar, J. M. Tour, *Org. Lett.* **2000**, 2, 111-113.

## 8 Anhang

### Abkürzungsverzeichnis

Boc	<i>tert</i> -Butoxycarbonyl
dba	Dibenzylidenacetone
DDQ	2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DHP	Dihydrophenanthren
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene
EA	Ethylacetat
EI	electron ionization
ESI	electron spray ionization
FAB	fast atom bombardment
FRET	Fluoreszenzresonanzenergietransfer
fwhm	full-width-at half maximum
GC	gas chromatography
hex	Hexan
HOMO	highest occupied molecular orbital
HPLC	high performance liquid chromatography
HRMS	high resolution mass spectrometry
IC	interaction configuration
ISC	Inter system crossing
J	Kopplungskonstante
LAH	Lithiumaluminiumhydrid
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LTMP	Lithiumtetramethylpiperidin
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
MO	Molekülorbitale
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NMR	nuclear magnetic resonance
PCC	Pyridiniumchlorochromat
PDI	Polydispersitätsindex

## 8 Anhang

---

PE	Petrolether
PET	photoinduzierter Elektronentransfer
phen	1,10-Phenantren
Porph	Porphyrin
PSS	photostationärer Zustand
RT	Raumtemperatur
STM	scanning tunnel microscope
TBA	Tetra- <i>tert</i> -Butylazobenzol
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
TPP	<i>meso</i> -Tetraphenylporphyrin
TS	transition state
UPLC	ultra high performance liquid chromatography
UV	ultraviolet
Vis	visable